Über die elastischen Eigenschaften von Mischkristallegierungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer Hohen Philosophischen Fakultät der

Universität Marburg

vorgelegt von

Heinrich Röhl

aus Reppner

Marburg 1933

Über die elastischen Eigenschaften von Mischkristallegierungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer Hohen Philosophischen Fakultät der

Universität Marburg

vorgelegt von

Heinrich Röhl

aus Reppner

Marburg 1933

Berichterstatter: Geh.Reg.-Rat Prof.Dr. E. Grüneisen.

Als Dissertation angenommen am 8.November 1932.
Tag der mündlichen Prüfung: 9. November 1932.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhalt.

Seite

I. Einleitung. 1

II. Messmethode 3

a) Bestimmung des Dehnungsmoduls 3
b) Bestimmung des Torsionsmoduls 5
c) Messung des elektrischen Widerstandes. 5

III. Die Mischkristallreihe Gold-Silber. 6

a) Dehnungs- und Torsionsmodul der Einkristalle 6
b) Die Voigtschen s_{ik} und c_{ik} 10
c) Schallgeschwindigkeiten und Debyesche charakteristische Temperatur für Gold und Silber 19
d) Dehnungs- und Torsionsmodul für den quasiisotropen Körper; Beispiele zur Bruggemanschen Elastizitätstheorie von Kristallaggregaten. 25
e) Die Debyesche charakteristische Temperatur, berechnet für das quasiisotrope Metall. 33

IV. Das Mischkristallsystem Gold-Kupfer 35

a) Der Dehnungsmodul als Funktion der Konzentration . . 35
b) Ueberstruktur und Dehnungsmodul 38

1). Die Legierung CuAu 38

α). Messungen an Einkristallen 38
β). Messungen am Vielkristall 42

2). Die Legierung Cu_3Au 45

V. Der Ueberstruktureffekt bei den Legierungen Cu_3Pt, CuPd und Cu_3Pd. 47

VI. Die Mischkristallreihe Gold-Palladium 52

a) Das Widerstands-Konzentrations-Diagramm 52
b) Dehnungs- und Torsionsmodul 56
c) Der Einfluss der Wasserstoffbeladung auf den Dehnungsmodul 60
d) Das Reflexionsvermögen 61

VII. Zusammenfassung 63

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554407_0003

I. Einleitung.

1. Für den Ausbau der Theorie des festen Zustandes, wie sie u.a. von Mie[1], Grüneisen[2] und Born[3] entwickelt worden ist, ist die Kenntnis der genauen Werte der elastischen Konstanten ein Haupterfordernis. Solche lassen sich nur gewinnen aus Messungen an Einkristallen, da die Isotropie polykristallinen Materials nur eine mehr oder weniger angenäherte ist und daher die an diesen bestimmten Daten im allgemeinen keine Mittelwerte für die betreffende Substanz darstellen. Da natürliche Kristalle meist nur beschränkte Grösse haben und man erst in neuerer Zeit gelernt hat, Metallkristalle bestimmter Orientierung herzustellen[4], so liegen bisher Messungen an solchen im Gegensatz zu Vielkristallen nur in spärlichem Masse vor, und zwar an Cd, Zn, Bi, Sb, Te, Sn[5], Mg[6]; Al, Au[7], Fe[8] und W[9]. Wir sind auch heute in der Lage, besonders nach Erweiterung der Theorie durch Bruggeman[10], aus den nach Voigt[11] berechneten Hauptelastizitätsmoduln s_{ik} Werte für den Dehnungs- und Torsionsmodul zu ermitteln, die dem idealen isotropen Körper zukommen würden.

2. Zum besseren Verständnis der zwischen den Metallatomen wirkenden Kräfte kann auch die Kenntnis der elastischen Eigenschaften von Legierungen beitragen. Wohl erhält man aus den Messungen an Vielkristallen ein qualitatives Bild der Abhängigkeit des Dehnungs- und Torsionsmoduls von der Konzentration, aber theoretisch quantitative Schlüsse aus diesen Werten ziehen

---

1) G. Mie, Ann. d. Phys.11,657,1903.
2) E. Grüneisen,ebenda 39,257,1912 u.Hdb.d.Phys.10,Kap.1.
3) M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, 1923.
4) Ueber die verschiedenen Verfahren der Metalleinkristallherstellung siehe bei L. Graf, ZS.f.Phys.67,388,1931.
5) P.W. Bridgman,Proc.Americ.Acad.60,305-383,1925. Die s_{ik} von Cd und Zn wurden ausserdem noch bestimmt von E. Grüneisen und E. Goens, ZS.f.Phys.26,235,1924.
6) E. Goens u. E. Schmid, Naturwissenschaften 19, 376/77,1931.
7) E. Goens, Naturwiss. 17,180,1929.
8) E. Goens u. E. Schmid, ebenda 19,520,1931.
9) P.W. Bridgman, a.a.O.; S.J. Wright,Proc.Roy.Soc. London 126,613-629, 1930.
10) D.A.G. Bruggeman, Dissertation Groningen-den Haag,1930.
11) W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, 1928.

zu wollen, ist aus denselben Gründen wie bei den reinen Metallen verfehlt. Allerdings liegen die Verhältnisse bei den Legierungen dadurch günstiger, dass die Korngrösse im allgemeinen kleiner ist als bei reinen Metallen.

Elastische Konstanten von Legierungseinkristallen sind bisher nur bekannt von Messing[1], einer Al-Cu-Legierung mit 5% Cu[2] und der Gold-Kupfer-Legierung der Zusammensetzung Cu_3Au[3] (nur Dehnungsmodul).

3. Besonderes Interesse beanspruchen die Legierungen mit Ueberstrukturbildung[4]. Unter "Ueberstruktur" versteht man bekanntlich den bei gewissen einfachen Konzentrationsverhältnissen der Komponenten mancher Legierungen nach bestimmter Wärmebehandlung auftretenden Zustand der geordneten Verteilung der Atome auf die Gitterpunkte. Kennt man z.B. die Aenderung des Dehnungsmoduls in Abhängigkeit von der Atomanordnung (statistisch oder Ueberstruktur) im Kristallgitter, so kann man hoffen, auch auf diesem Wege etwas zu erfahren über den Zustand, in dem sich die Atome im Metallgitter befinden, über die Art ihrer Bindung usw.

4. In der vorliegenden Arbeit wurde die Mischkristallreihe Gold-Silber, die wegen der grossen Aehnlichkeit der Komponenten in vielen physikalischen Eigenschaften wohl als das einfachste System dieser Art angesehen werden kann, an Einkristallstäbchen auf ihre elastischen Eigenschaften hin untersucht. Die weiteren Messungen galten vor allem dem Ueberstruktureffekt an den Legierungen Cu_3Au, CuAu, Cu_3Pd, CuPd und Cu_3Pt. Ausserdem wurden noch vielkristalline Au-Pd-Legierungen untersucht.

Zu grossem Dank verpflichtet bin ich den Herren Prof. Glocker und Dr. Dehlinger, Stuttgart, für die Herstellung und Orientierungsbestimmung der Au-Ag- und der Au-Cu-Einkristalle,

---

1) M. Masima u. G. Sachs, ZS.f.Phys.50,161-186,1928.
2) R. Karnop u. G. Sachs, ebenda 53,605-618,1929.
3) G. Sachs u. J.Weerts, " 67,507-515,1931. Die von mir veröffentlichten Messungen (ebenda 69,309-312,1931) an CuAu werden in dieser Arbeit im Zusammenhang mit anderen noch einmal dargestellt.
4) Die einzigen elastischen Messungen an einer solchen Legierung sind die von G. Sachs und J. Weerts an Cu_3Au (vergl.3).

der Deutschen Gold- & Silberscheideanstalt Pforzheim für die Herstellung und Ueberlassung der vielkristallinen Au-Ag- und Au-Cu-Stäbe und den Firmen Heraeus und Siebert-Hanau für die Herstellung und Ueberlassung der Au-Pd-Legierungen, bezw. der Legierungen Cu_3Pt, Cu_3Pd und CuPd.

II. Messmethode.

a) Bestimmung des Dehnungsmoduls.

5. Da wir in den modernen Röhrensendern ein Mittel besitzen, in einem bestimmten Frequenzenbereich, für das der Sender geeicht ist, durch Veränderung der Kapazität jeden gewünschten Ton mit guter Konstanz zu erzeugen; da es ferner für die Untersuchung von Metalleinkristallen erwünscht ist, den Probestab nur geringen Deformationen zu unterwerfen; da nicht minder die Theorie der Biegungsschwingungen durch ihre Weiterbildung durch E. Goens[1] zu grosser Vollkommenheit geführt ist, wurde die Bestimmung des Elastizitätsmoduls mit Hilfe einer Normaltonskala ähnlich der von E. Grüneisen und E. Merkel[2] angegebenen ausgeführt. Die dabei benutzte Schaltung des Tonsenders war die von Herweg[3] entwickelte.

Der Tonsender war geeicht für das Frequenzintervall von 384 bis 3072 Hz. Die Genauigkeit der Frequenzberechnung betrug 0,4 bis 0,8 pro mille. Die Probestäbe wurden in einer Fadenschlinge vertikal in dem beabsichtigten Knoten (beim Grundton in ca. 1/4 der Länge) aufgehängt und mit einem mit Gummi überzogenen Stab angeschlagen. Der Normaltonsender wurde auf diesen Ton durch Einschliessen zwischen zwei Kondensatorstellungen mit gleicher Schwebungszahl pro Sekunde abgeglichen.

6. Die Berechnung von E erfolgte nach der für kreisförmigen

---

1) E. Goens, Ann.d.Phys.11,649-678, 1931.
2) E. Grüneisen u. E. Merkel. ZS.f.Phys.2,277,1920.
3) J. Herweg, Verh.d.D.Phys.Ges.21, 572,1919.

Querschnitt geltenden Formel

$$(1)\quad E_{unk} = \frac{64\,\pi^2}{981.10^5} \cdot \frac{s\,l^4\,n^2}{m^4\,d^2} \left[\frac{kg}{mm^2}\right] .$$

Darin bedeutet n die Frequenz des Probestabes, l seine Länge, s die Dichte, d den Durchmesser und m den für die Ordnung des betreffenden Tones massgebenden Rayleighschen Faktor (m für Grundton eines frei-freien Stabes : 4,730). An Gleich. (1) war noch eine in ihren Ansätzen auf Timoschenko[1] zurückgehende, von E. Goens[2] erweiterte und durch Messungen geprüfte Korrektion wegen der Rotationsenergie der Querschnitte und der Scherung der Stabelemente anzubringen, so dass die endgültige Formel zur Berechnung von E lautet:

$$(1a)\quad E_{korr} = E_{unk}\left[1 + 4\,(A - 2B).m.\varphi(m) + 2\,A\,m^2\,\varphi^2\,(m) - \frac{(A^2-B^2)\,m^4}{1 + 2\,A\,m^2}\right],$$

worin E_{unk} der nach (1) berechnete Elastizitätsmodul ist und A und B folgendermassen definiert sind:

$$(1b)\quad \begin{cases} A = \frac{1}{2}\,\frac{K^2}{l^2}\,\left(1 + \zeta\,\frac{E}{G}\right), \\ B = \frac{1}{2}\,\frac{K^2}{l^2}\,\left(\zeta\,\frac{E}{G} - 1\right). \end{cases}$$

G ist der Torsionsmodul des Stabes, K der Trägheitsradius des Querschnittes (für Kreis $K = \frac{d}{4}$) und ζ ein theoretisch berechenbarer Zahlenfaktor, der für kreisförmigen Querschnitt den Wert 1,11 hat. Für den Grundton sind $\varphi(m) = 0{,}9825$ und $\varphi^2(m) = 0{,}9653$.

Die Länge wurde mittels einer Schublehre auf 0,1 mm genau ermittelt. Die Dichte der Proben wurde nach der Auftriebsmethode bestimmt, der Wert des Durchmessers aus dem bei der Berechnung der Dichte erhaltenen Volumen und der Stablänge.

---

1) S.P. Timoschenko, Phil.Mag. 41,744,1921.

2) E. Goens, Ann.d.Phys.11,649,1931.

b) Bestimmung des Torsionsmoduls.

7. Da bei der Kürze der Stäbe die Erzeugung von freien Drillungsschwingungen nicht in Frage kam, wurde der Torsionsmodul statisch gemessen. Die Apparatur war ganz ähnlich der von Grüneisen und Goens[1] angegebenen.

Der Wert des (isotropen) Torsionsmoduls G ergibt sich zu

$$(2)\quad G = \frac{1}{\alpha'} \cdot \frac{2}{\pi} \frac{l'}{r^4} \vartheta \left[\frac{kg}{mm^2}\right],$$

wenn l' (gleich dem Abstande der Spiegelhaltereindrücke) und der Radius r in mm, das angewandte Drehmoment ϑ in kg . mm gemessen werden. α' ist der Drillungswinkel.

Bei der Anwendung dieser Methode auf Einkristalle ist folgendes zu beachten[2]: Mit der Drillung eines zylindrischen Kristallstabes ist im allgemeinen eine Biegung verbunden. Es ist daher nicht gestattet, die nach der Formel für isotropes Material berechnete spezifische Drillung gleich der des Kristalls zu setzen, es sei denn, dass die den Torsionsversuch begleitende Biegung ungehindert stattfinden kann. Andererseits lässt sich im Falle vollständiger Verhinderung der Biegung die Korrektion angeben, welche an dem berechneten Werte anzubringen ist, um den wirklichen Wert zu erhalten. Bei der hier benutzten Apparatur findet eine mehr oder weniger starke Behinderung der Biegung statt, über deren Grösse nichts Genaues ausgesagt werden kann. Im regulären System gibt es nun aber drei ausgezeichnete Kristallrichtungen, in denen mit der Drillung keine Biegung verbunden ist. Es sind dies die Orientierungen [100], [110] und [111] . Beschränkt man sich also auf Stäbe mit diesen Achsen, so erhält man für sie die wahren Werte des Torsionsmoduls.

c) Messung des elektrischen Widerstandes.

8. Vor allem zwecks Kontrolle des Grades der Umordnung der

---

1) E. Grüneisen u. E. Goens, ZS.f.Phys. 26, 242, 1924.
2) E. Goens u. E. Schmid, Naturwissenschaften 19, 520-524, 1931.

Atome im Gitter der Ueberstruktur zeigenden Legierungen wurden auch Messungen ihres spez.elektrischen Widerstandes nach der Substitutionsmethode mit einer Genauigkeit von etwa $\frac{1}{2}$ % ausgeführt, wobei das Galvanometer abwechselnd parallel zu einem bekannten und dem unbekannten Widerstand gelegt wurde.

Als Potentialklemmen für den Probestab dienten zwei Stahlschneiden. Die für die Berechnung des spez. Widerstandes in Betracht kommende Länge war gegeben durch die feinen Einschnitte, welche die Schneiden auf dem Stab hinterliessen.

III. Die Mischkristallreihe Gold-Silber.

a) Dehnungs- und Torsionsmodul der Einkristalle.

9. Zur Untersuchung ihrer elastischen Eigenschaften bei Zimmertemperatur gelangten im ganzen 21 Einkristalle. Ueber Konzentration und Orientierung gibt Tab. 1 Aufschluss. Die in Tab. 1 (Spalte 7) als Orientierungsfunktion bezeichnete Funktion ist definiert durch die Gleichung

$$(3)\quad f(\alpha,\beta,\gamma) = 3(\alpha^2\beta^2 + \beta^2\gamma^2 + \gamma^2\alpha^2),$$

wo α, β, γ die Richtungskosinus der Winkel sind, welche die Stabachse mit den Würfelkanten bildet. (Würfelkante: f = 0; Raumdiagonale: f = 1; Flächendiagonale: f = 0,75).

Fig. 1 zeigt die Orientierung der Kristalle in stereographischer Projektion. Die mit den Nummern der Stäbe versehenen Punkte sind die Ausstichpunkte der Achsen auf der Polkugel. Sie gestatten, die "Längengrade" ($\lambda = \arcsin \frac{\beta}{\sqrt{\alpha^2+\beta^2}}$) und "Breitengrade" ($\varphi = 90^\circ - \arccos\gamma$) auf der Polkugel abzulesen. Dabei ist der Elementarwürfel so gelegt, dass die Achsen [001] , [011] und [111] durch die mit diesen Zahlentripeln bezeichneten Punkte der Kugeloberfläche hindurchgehen.

Tabelle 1.

Konzentration und Orientierung der Au-Ag-Kristalle.

	Kristall	Achsenorientierung	Achsenwinkel gegen Würfelkanten in Grad arc cos α	arc cos β	arc cos γ	Orientierungsfunktion f
Au[1]	a 1	[1 3 15]	86,3	78,7	11,9	0,12
	2	[3 7 42]	86,0	80,6	10,3	0,09
	3	[2 5 14]	82,3	70,5	21,0	0,34
	4	[1 5 6]	82,7	50,6	40,4	0,75
	5	[2 3 4]	68,2	56,2	42,0	0,87
75 At.-% Au	b 1	[1 2 5]	79,5	68,6	24,1	0,43
	2	[4 5 9]	68,8	63,1	35,4	0,75
	3	[1 4 4]	80,0	45,9	45,9	0,79
50 At.-% Au	c 1	[3 5 10]	75,0	64,4	30,3	0,61
	2	[4 4 5]	58,0	58,0	48,5	0,98
	3	[6 10 11]	68,0	51,4	46,7	0,91
	4	[3 3 8]	70,7	70,7	27,9	0,55
	5	[2 3 5]	71,1	60,9	35,8	0,75
25 At.-% Au	d 1	[2 7 8]	79,4	49,7	42,3	0,79
	2	[1 2 11]	84,9	79,7	11,5	0,12
	3	[7 7 8]	56,6	56,6	51,1	0,99
Ag	e 1	[3 6 11]	76,5	62,3	31,4	0,63
	2	[2 7 15]	83,1	65,2	25,9	0,47
	3	[0 3 10]	90,0	73,3	16,7	0,23
	4	[1 7 10]	85,3	55,1	35,3	0,67
	5	[5 6 8]	63,4	57,6	44,3	0,92

1) Eine nochmalige Bestimmung der elastischen Konstanten von Gold war wünschenswert, da die von E. Goens (Naturw. 17,180, 1929) benutzten Kristalle wegen ihres ungleichmässigen Durchmessers abgedreht werden mussten, wobei sie infolge ihrer Weichheit deformiert wurden.

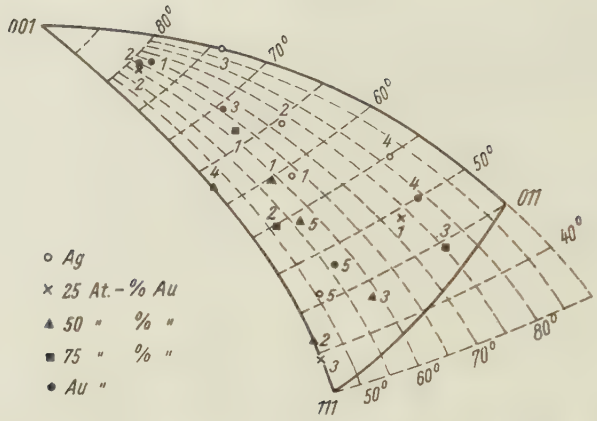


Fig. 1. Orientierung der Kristallachsen der Au-Ag = Einkristalle (Lage auf der Polkugel).

Wurden die Kristalle in ihrer Aufhängevorrichtung um 90° gedreht, so ergab sich derselbe Ton, was auf gute Kreisförmigkeit des Querschnitts schliessen lässt. (Eine Ausnahme bildete nur Kristall b 2 , der zwei etwas voneinander verschiedene Transversaltöne lieferte. In diesem Fall wurde n^2 der Formel (1) ersetzt durch das Produkt der Frequenzen der Einzeltöne).

Tabelle 2 enthält die nach den Gleichungen (1a) und (2) berechneten Werte von E und G der Kristalle, ferner 1/E und 1/G, ausserdem Länge und Durchmesser.

Die Stäbe von 6 mm Durchmesser an waren nicht genügend tordierbar, um ihren Torsionsmodul in der gegebenen Anordnung zu messen. Nur bei Stab e 3 wurde versucht, G aus dem Torsionsgrundton des mit Messingendmassen (kreiszylindrisch, Flächenhalbmesser = 2 cm, Höhe = 0,3 cm) versehenen Kristalls zu bestimmen. Die Berechnung von G erfolgte in diesem Falle nach einer von Goens[1] entwickelten Näherungsformel. Da beim Einspannen der Stäbe zwecks Erzeugung der Torsionsschwingungen (durch Tordieren der einen Endmasse mittels eines mit Kolo-

1) E. Goens, Ann.d.Phys. 4,745,1930.

Tabelle 2.

Gemessene elastische Daten
der Gold-Silber-Kristalle.

Kristall	l cm	d cm	E kg/mm^2	1/E 10^{-4} mm^2/kg	G kg/mm^2	1/G 10^{-4} mm^2/kg
a 1	6,19	0,303	4830	2,07	3920	2,55
2	5,21	0,301	4790	2,09	3980	2,51
3	6,66	0,297	5730	1,75	3180	3,14
4	5,34	0,300	8400	1,19	2280	4,38
5	5,57	0,299	10190	$0,98_2$	2140	4,68
b 1	5,30	0,299	6820	1,47	3280	3,05
2	5,50	0,299	9440	1,06	2560	$3,91_5$
3	5,71	0,600	9950	$1,00_5$	-	-
c 1	5,13	0,297	8450	$1,18_5$	2980	3,36
2	4,84	0,298	13320	0,75	2330	4,29
3	4,98	0,298	12110	$0,82_6$	2420	4,13
4	5,19	0,299	7880	1,27	3160	3,17
5	5,40	0,599	9680	1,04	-	-
d 1	5,39	0,300	9690	1,03	2490	4,01
2	4,71	0,300	5330	1,88	4400	2,27
3	5,72	0,596	13080	$0,76_5$	-	-
e 1	5,50	0,719	7140	1,40	-	-
2	4,82	0,730	6290	1,59	-	-
3	4,87	0,690	5130	1,95	3490	2,87
4	5,56	0,297	7570	1,32	2420	4,14
5	4,89	0,299	10400	$0,96_1$	2050	4,88

phonium eingeriebenen Korkringes) leicht Deformationen entstanden, wurde auf eine Anwendung dieser Methode auf die anderen 6 mm dicken Kristallstäbe verzichtet.

Trägt man 1/E in Abhängigkeit von der Orientierung f (Gleichg. 3) auf, so sollte man nach der Elastizitätstheorie für reguläre Kristalle für jede Konzentration eine gerade Linie erhalten. Dies ist auch mit grosser Annäherung der Fall (Fig.2). Auch die Werte für 1/G liegen auf Geraden, was nach dem über die Methode zur Bestimmung des Torsionsmoduls Gesagten nicht ohne weiteres zu erwarten war. Ueber die Festlegung dieser Geraden (Fig.3) s.Abschn.11.

Die Abhängigkeit der E und G von der Zusammensetzung ist für 3 bestimmte Orientierungen (f = 0, f = 0,75 und f = 1) in Fig. 4 und 5, Kurven a, b und c, dargestellt worden. Das Verhältnis der Extremwerte von E und G (Tabelle 3), das ein Mass für die elastische Anisotropie gibt, ändert sich nur wenig mit dem Mischungsverhältnis von Au und Ag .

Tabelle 3.

Elastische Anisotropie im System Gold - Silber.

	Ag	25 At.-% Au	50 At.-% Au	75 At.-% Au	Au
$E_{[111]} : E_{[100]}$	2,72	2,66	2,65	2,68	2,72
$G_{[111]} : G_{[100]}$	1/2,26	1/2,26	1/2,25	1/2,24	1/2,26

b) Die Voigtschen s_{ik} und c_{ik} .

10. Nach Voigt[1] bestehen im regulären Kristallsystem zwischen spez. Dehnung und spez. Drillung einerseits und den s_{ik} andererseits folgende Beziehungen:

1) W. Voigt, a.a.O., S.739.

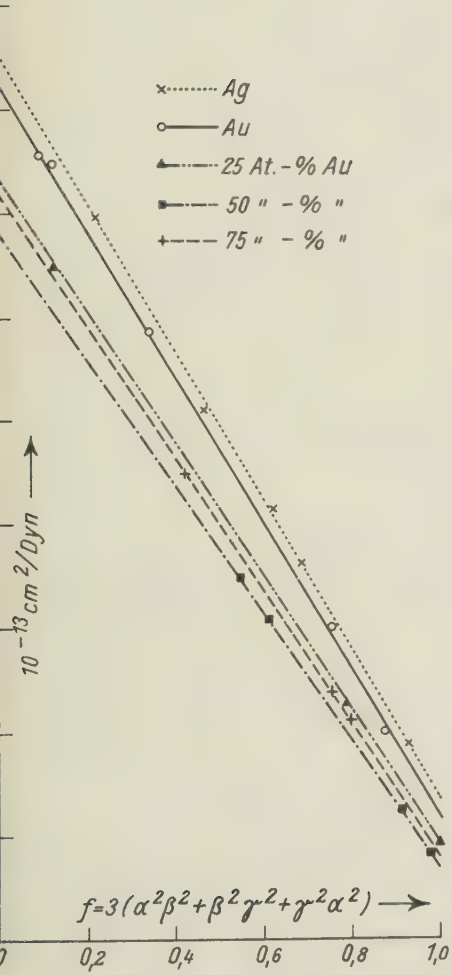


Fig.2. Spezifische Dehnung

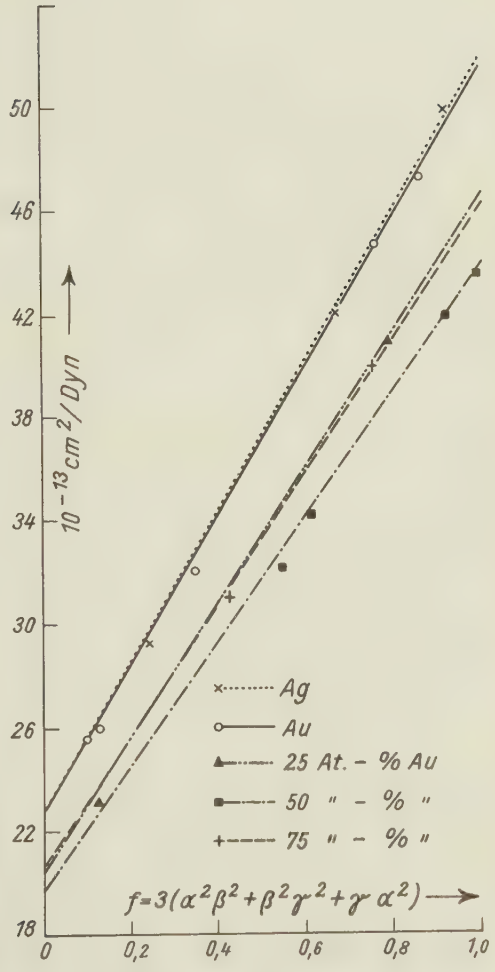


Fig.3. Spezifische Drillung

der Au - Ag = Kristalle als Funktion der Orientierung.

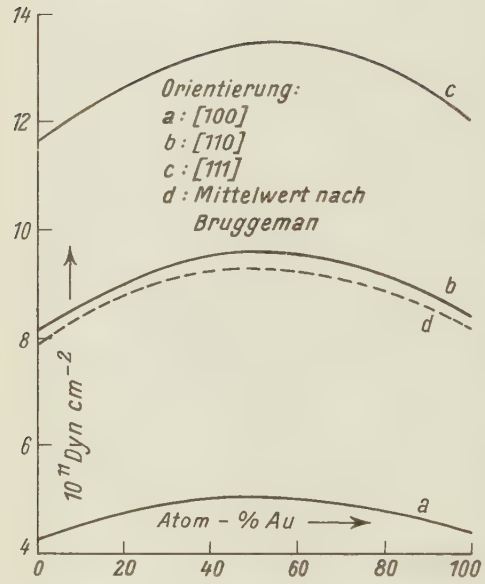


Fig. 4. Dehnungsmodul

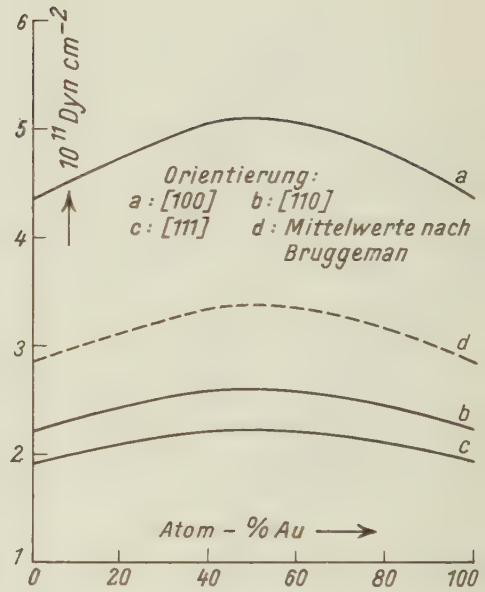


Fig. 5. Torsionsmodul

der Au - Ag - Kristalle als Funktion der Konzentration.

$$(4a)\quad 1/E = s_{33}' = s_{11} - \frac{2}{3}\ (s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}\, s_{44})\ .\ f\ ,$$

$$(4b)\quad 1/G = \frac{1}{2}\ (s_{44}' + s_{55}') = s_{44} + \frac{4}{3}\ (s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}\, s_{44}).f\ ,$$

wo f durch Gleich. (3) gegeben ist. S_{11} ist also nichts anderes als der Wert von 1/E, s_{44} der von 1/G in Richtung [100]. In Richtung [111] spezialisieren sich diese Gleichungen zu:

$$(4a^*)\quad 1/E_{[111]} = \frac{1}{3}\ (s_{11} + 2\, s_{12} + s_{44})\ ,$$

$$(4b^*)\quad 1/G_{[111]} = \frac{1}{3}\ (s_{44} + 4\, s_{11} - 4\, s_{12})\ .$$

11. Zur Bestimmung der s_{ik} der reinen Metalle und Legierungen wurde je ein anderes Verfahren angewendet.

Reines Au und Ag: Bei der beschränkten Zahl sicherer Torsionsmodul-Bestimmungen erschien es wünschenswert, die Berechnung der s_{ik} exakter zu gestalten durch Zuhilfenahme der bekannten Beziehung für die kubische Kompressibilität[1)]

$$(5) \quad K = 3\,(s_{11} + 2\,s_{12}).$$

Für Au und Ag wurden den Berechnungen folgende Werte zugrundegelegt, deren eventuelle Unsicherheit bekanntlich sehr wenig Einfluss auf die s_{ik} hat[2)]:

$$K_{Au} = 6{,}0 \cdot 10^{-13}\ \mathrm{cm^2/Dyn},$$

$$K_{Ag} = 10{,}0 \cdot 10^{-13}\ \mathrm{cm^2/Dyn}\ .$$

Die s_{11} ergaben sich dann als Schnittpunkte der Geraden für $1/E$ (Fig.2) mit der Ordinatenachse ($f = 0$), s_{12} und s_{44} aus $1/E_{[111]}$ (Ordinate für $f = 1$) und K. Dabei wurde auf die Benutzung der experimentellen G-Werte verzichtet. Die Rechtfertigung dieses Verfahrens ergibt sich daraus, dass in Fig. 3 die aus Gl.(4b) berechneten Geraden für $1/G$ den Beobachtungen hinreichend genügen, besonders in der Nähe der Vorzugsrichtungen.

Legierungen: Da für die Au-Ag-Legierungen K bisher nicht experimentell bestimmt worden ist, blieb für diese nichts anderes übrig, als zur Berechnung der s_{ik} die Torsionsmoduln der Vorzugsorientierungen mit 2 ausgeglichenen Dehnungsmoduln zu kombinieren. Die benutzten Stäbe waren:

25 Atom - % Au : d_1 ;
50 " - % " : c_2 ;
75 " - % " : b_2 .

---

1) W. Voigt, a.a.O., S.739 u.740; Voigt schreibt (S) statt K.
2) Die von P.W.Bridgman (Proc.Americ.Acad.58,163,1923) experimentell bestimmten K - Werte sind:
$K_{Au} = 5{,}92 \cdot 10^{-13}\ \mathrm{cm^2/Dyn}$,
$K_{Ag} = 10{,}05 \cdot 10^{-13}$ "

Man kann nun nach Goens[1] abschätzen, wie gross die Korrektion ist, die man im Falle vollständiger Verhinderung der den Torsionsversuch begleitenden Biegung an den beobachteten $\tau = \frac{1}{G}$ anbringen muss, um den in die Formel (4b) eingehenden Wert $sg' = \frac{\tau}{1-\chi}$ der spez. Drillung zu erhalten. Dabei ist

$$(6) \qquad \chi = \frac{s'_{34}{}^2 + s'_{35}{}^2}{2\, s'_{33}\, sg'}$$

und[2]

$$(6a) \qquad s_{34}{}'^2 + s_{35}{}'^2 = 4\,(s_{11}-s_{12}-\tfrac{1}{2}s_{44})^2\left[\alpha^6+\beta^6+\gamma^6 - (\alpha^4+\beta^4+\gamma^4)^2\right].$$

Bildet man den Ausdruck (6) für die 3 genannten Stäbe mit den s_{ik} der Tabelle 4, die ohne Berücksichtigung der Korrektion berechnet sind, so sieht man, dass - da für d_1 $\chi = 0{,}00096$, für c_2 $\chi = 0{,}00067$, dagegen für b_2 $\chi = 0{,}921$ ist - die Achsenrichtungen von d_1 und c_2 hinreichend genau mit [110] bezw. [111] übereinstimmen, bei b_2 ist aber die Vorzugsrichtung [110] nur unvollkommen erreicht.

Tabelle 4.

Die Voigtschen s_{ik} der Au-Ag-Legierungen in 10^{-13} cm^2/Dyn.

	s_{11}	s_{12}	s_{44}	1/E [111]	1/G d.benutzten Legierung	1/G [111]
Ag	23,2	- 9,93	22,9	8,75	-	51,81
25 At.-% Au	20,7	- 8,91	20,52	7,80	d_1 : 40,9	46,32
50 " -% "	19,7	- 8,52	19,66	7,44	c_2 : 43,7	44,18
75 " -% "	20,5	- 9,09	20,63	7,65	b_2 : 39,9	46,33
Au[3]	22,7	-10,35	22,9	8,30	-	51,7
	(24,5)	(-11,3)	(25,0)			

1) E. Goens, Ann.d.Phys., im Druck.

2) E. Goens, Ann.d.Phys. 15, S.482,1932.

3) Die bei Au in Klammern angegebenen Werte sind die von E.Goens (Naturw.17,180,1929) bestimmten.

Nun scheint es aber, dass bei dem von mir benutzten Torsionsapparat die Biegung nur in geringem Masse verhindert worden ist. Denn aus Fig. 3 sieht man, dass der Beobachtungspunkt für den reinen Goldstab a 3, dessen f = 0,34 und dessen $\tau = 32.10^{-13}$ ist, nur um 2,5 % aus der Gold-Geraden herausfällt, obwohl sein χ - Wert 11,0 % erwarten lässt. Ebenso liegt der Punkt für die Legierung c_4 (f = 0,55; $\tau = 32{,}3.10^{-13}$) um 3 % unterhalb der Geraden für die 50 % -Legierung, obwohl χ = 0,121 ist. Die Korrektion χ scheint also nur mit 1/4 ihres Betrages zur Geltung zu kommen. Deshalb habe ich, mit Rücksicht auf die Unsicherheit über die wirkliche Grösse der Korrektion, diese selbst bei den folgenden Rechnungen vernachlässigt, teile aber die χ - Werte sämtlicher Stäbe mit, von denen nach dem Obigen höchstens 1/4 als Korrektion in Betracht kommen dürfte.

Tabelle 4 a.

χ - Werte der Au - Ag - Legierungen.

	a1	a2	a3	a4	a5	b1	b2	c1
χ	0,0587	0,0473	0,1102	0,0198	0,0463	0,1140	0,0921	0,1063
f	0,12	0,09	0,34	0,75	0,87	0,43	0,75	0,61
	c2	c3	c4	d 1	d 2	e 4	e 5	
χ	0,0007	0,0224	0,1215	0,0010	0,0549	0,0449	0,0321	
f	0,98	0,91	0,55	0,79	0,12	0,67	0,92	

Fig. 6 enthält zum Vergleich die von Goens und von mir nach den Gleichungen (4a*) und (4b*) aus den s_{1k} für Gold berechneten Werte für 1/E und 1/G als Funktion der Orientierung.

12. Um einen Ueberblick über die Abhängigkeit der spez. Dehnung und spez. Drillung von der Richtung im Kristall zu erhalten, sind diese nach Gleichung (4a) und (4b) für Gold und

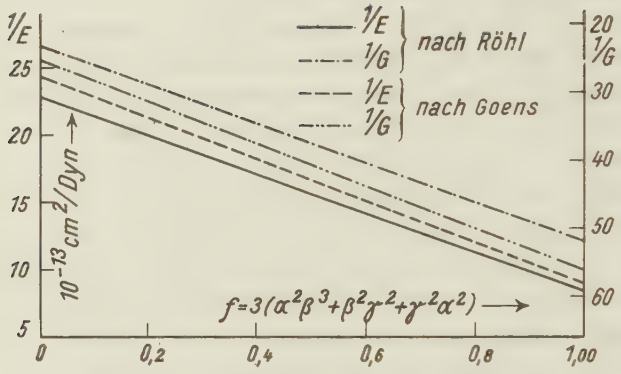


Fig. 6. 1/E und 1/G von Gold ($1/E_{[111]}$ und $1/G_{[111]}$ berechnet aus den s_{ik}).

Silber für 4 verschiedene Schnitte berechnet worden (Tab.5a u.b), deren je 2 einen Winkel von 15° miteinander bilden. Schnitt I ist die Würfelfläche IV der Diagonalschnitt. In jeder dieser Ebenen sind 1/E und 1/G in Richtungen ermittelt, die um je 15° verschieden sind.

Tabelle 5.

Spez.Dehnung und spez.Drillung von Au und Ag im Schnitt I - IV in 10^{-13} cm²/Dyn.

		Schnitt I		Schnitt II		Schnitt III		Schnitt IV	
	φ	1/E	1/G	1/E	1/G	1/E	1/G	1/E	1/G
a) Au	0°	22,7	22,9	22,7	22,9	22,7	22,9	22,7	22,9
	15°	20,12	28,31	19,98	28,32	19,96	28,38	19,96	28,38
	30°	14,61	39,1	14,44	39,4	14,08	40,1	13,93	40,43
	45°	11,9	44,5	11,2	45,9	9,88	48,5	9,2	49,9
	60°			13,06	42,15	10,04	48,2	8,5	51,2
	75°			17,66	32,98	12,94	42,4	11,04	46,2
	90°			20,12	28,31	14,61	39,1	11,9	44,5
b) Ag	0°	23,2	22,9	23,2	22,9	23,2	22,9	23,2	22,9
	15°	20,5	28,31	20,47	28,35	20,45	28,4	20,44	28,4
	30°	15,06	39,2	14,89	39,5	14,55	40,2	14,4	40,5
	45°	12,36	44,6	11,64	46,0	10,3	48,7	9,6	50,1
	60°			13,52	42,2	10,5	48,3	8,97	51,4
	75°			18,13	33,02	13,39	42,5	11,49	46,3
	90°			20,5	28,31	15,06	39,2	12,35	44,6

1) Wegen der im regulären System bestehenden Symmetrieverhältnisse genügt es, 1/E und 1/G für den oben bezeichneten Raumabschnitt zu berechnen.

Während in Fig. 7 1/E und 1/G für Gold und Silber als Funktion der Richtung in Schnitt I und IV dargestellt worden sind, zeigt Fig. 8 Dehnungs- und Torsionsmodul in der Diagonalebene des Würfels für die reinen Komponenten und ihre Legierungen, wobei der Deutlichkeit halber die zwischen b) und c) verlaufenden E-Kurven für die Legierungen mit 25 und 75 Atom-% Au fortgelassen sind.

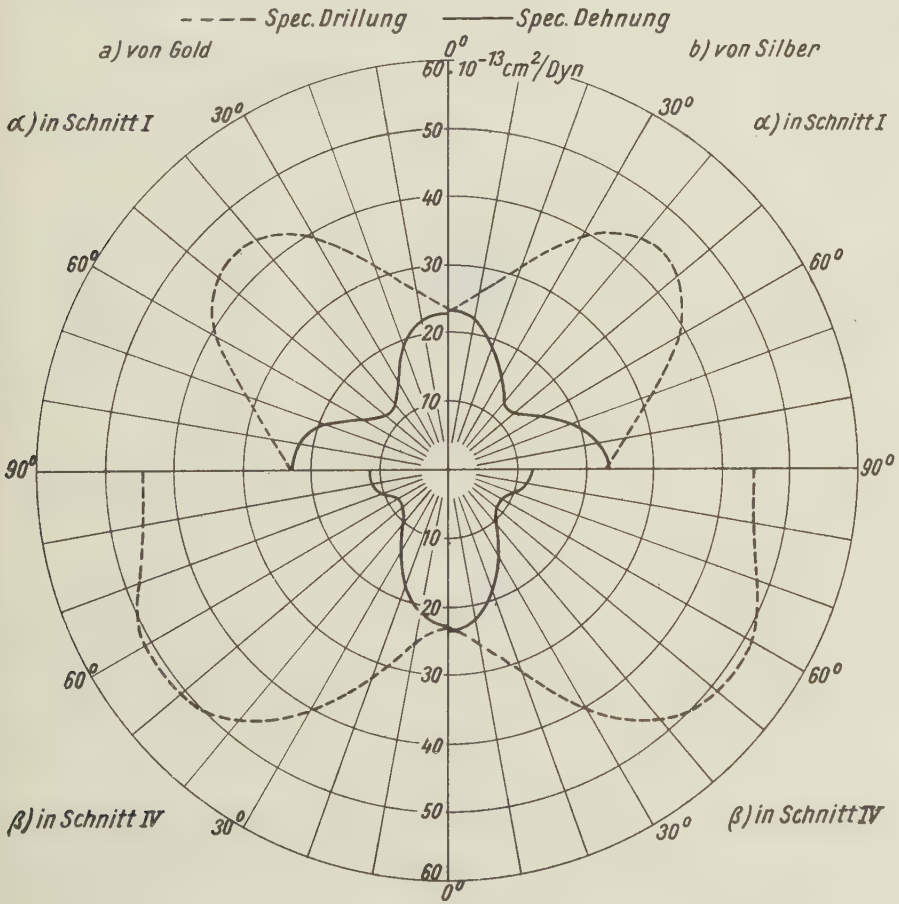


Fig. 7.

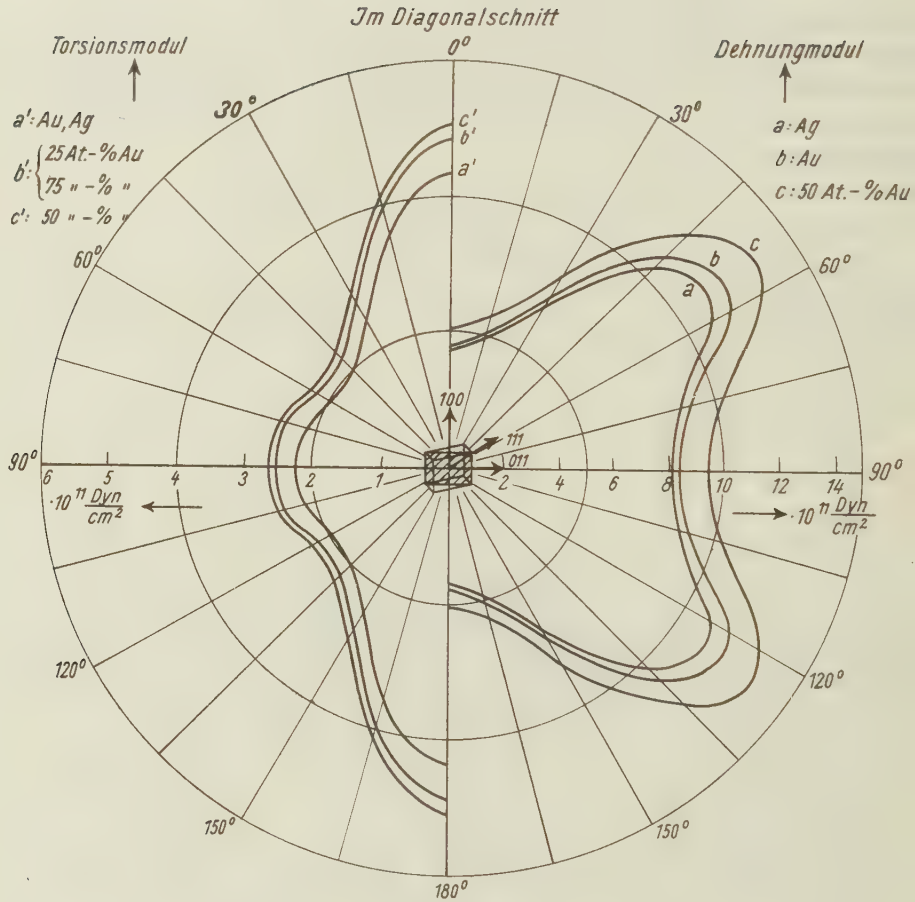


Fig. 8.

13. Aus den s_{ik} wurden dann die Voigtschen Hauptelastizitätskonstanten c_{ik} ermittelt, die im folgenden die Grundlage weiterer Berechnungen bilden.

Zwischen den s_{ik} und c_{ik} bestehen folgende Relationen:[1]

1) W. Voigt, a.a.O., S. 741.

$$(7)\quad c_{11} = \frac{s_{11} + s_{12}}{(s_{11}-s_{12})(s_{11}+2s_{12})}\ ,\quad c_{12} = \frac{-s_{12}}{(s_{11}-s_{12})(s_{11}+2s_{12})},$$

$$c_{44} = \frac{1}{s_{44}}\ .$$

Tabelle 6 gibt das Resultat der elementaren Rechnung wieder.

Tabelle 6.

Die Voigtschen c_{ik} in Dyn/cm^2 .

	Ag	25 At.-% Au	50 At.-% Au	75 At.-% Au	Au
$c_{11}\cdot 10^{-10}$	120,0	138,2	148,9	166,0	187,0
$c_{12}\cdot 10^{-10}$	89,7	104,5	113,5	132,2	157,0
$c_{44}\cdot 10^{-10}$	43,6	48,7	50,8	48,5	43,6

c) Schallgeschwindigkeiten und Debyesche charakteristische Temperatur für Gold und Silber.

14. Während die Berechnung der charakteristischen Temperatur aus den elastischen Konstanten für polykristallines Material zu guter Uebereinstimmung mit den experimentell ermittelten Θ geführt hat[1], zeigte sich bei ihrer Anwendung auf die (hexagonalen) Einkristalle von Zink und Cadmium[2] ein vollständiges Versagen der Debyeschen Formel, bezw. ihrer Weiterbildung durch Born und v. Karman. Es war von Interesse zu prüfen, ob auch für reguläre Einkristalle bei strenger Berechnung der Θ unter Berücksichtigung der elastischen Anisotropie ähnliche Differenzen

1) Beispiele s.P.Debye, Ann.d.Phys.39, 817, 1912.

2) E. Grüneisen und E.Goens, ZS.f.Phys.26,235-249 u.250-273,1924.

zwischen Theorie und Erfahrung auftreten.

Um die gestellte Frage beantworten zu können, mussten aus den c_{ik} die 3 von der Richtung im Kristall abhängigen "Schallgeschwindigkeiten" u_j (der Index j bezieht sich auf die Wellenart, ob longitudinal, transversal $\perp$ oder $\parallel$ zum Hauptschnitt) berechnet werden, mit denen sich eine elastische Welle im Medium fortpflanzt. Hieraus ergaben sich die θ_j, aus denen sich durch Mittelbildung über die Einheitskugel ein $\bar{\theta}_m$ gewinnen liess, das mit der aus der spez. Wärme ermittelten charakteristischen Temperatur verglichen werden konnte.

Zwecks Bestimmung der Schallgeschwindigkeiten aus den Hauptelastizitätskonstanten wurde folgende kubische Gleichung[1] gelöst:

$$q^3 + aq^2 + bq + c = 0 , \tag{8}$$

wobei gesetzt ist:

$$q = s\, u_j^2 . \tag{8a}$$

Die Koeffizienten der Gleichung ergaben sich aus den Voigtschen Konstanten folgendermassen[2]:

$$(9)\quad \begin{cases} a = -(c_{11} + 2c_{44}) , \\ b = c_{44}(2c_{11} + c_{44}) + \{c_{11}^2 - 2c_{11}c_{44} - c_{12}(c_{12}+2c_{44})\} \\ \qquad \cdot(\alpha^2\beta^2 + \alpha^2\gamma^2 + \beta^2\gamma^2) , \\ c = -\{\alpha^2\beta^2\gamma^2[(c_{11}-c_{44})^3 - 3(c_{12}+c_{44})^2(c_{11}-c_{44}) \\ \quad + 2(c_{12}+c_{44})^3] + [\alpha^2\beta^2 + \alpha^2\gamma^2 + \beta^2\gamma^2]c_{44} \\ \quad \cdot [(c_{11}-c_{44})^2 - (c_{12}+c_{44})^2] + c_{11}c_{44}^2\} . \end{cases}$$

α, β, γ sind die Richtungskosinus der z'-Richtung, für welche die u_j berechnet wurden, gegen ein Koordinatensystem, dessen Achsen in die Richtung der Kanten des Elementarwürfels fallen.

---

1) K. Försterling, Ann.d.Phys.61,556-558, 1920.
2) K. Försterling, a.a.O.

Parallel zur regulären Achse (d.h. Winkel zwischen z' und z = 0) gilt:

$$(10) \quad u_l = \sqrt{\frac{c_{11}}{s}}, \qquad u_{tr_\perp} = u_{tr_\parallel} = \sqrt{\frac{c_{44}}{s}}.$$

Dabei wurde für die Dichte gesetzt:

$$s_{Au} = 19{,}21 \text{ g cm}^{-3},$$
$$s_{Ag} = 10{,}48 \text{ g cm}^{-3}.$$

Tabelle 7a und b enthalten die nach den Gleichungen (8), (8a) und (9), bezw. (10), für die 4 verschiedenen Schnitte, für die auch 1/E und 1/G bestimmt worden sind, berechneten Schallgeschwindigkeiten für Gold und Silber.

Tabelle 7.

Schallgeschwindigkeiten für Au und Ag in 10^5 cm/sec.

	φ	Schnitt I			Schnitt II			Schnitt III			Schnitt IV		
		u_l	$u_{tr_\perp}$	$u_{tr_\parallel}$	u_l	$u_{tr_\perp}$	$u_{tr_\parallel}$	u_l	$u_{tr_\perp}$	$u_{tr_\parallel}$	u_l	$u_{tr_\perp}$	$u_{tr_\parallel}$
a) Au	0°	3,12	1,51	1,51	3,12	1,51	1,51	3,12	1,51	1,51	3,12	1,51	1,51
	15°	3,19	1,51	1,36	3,19	1,50	1,37	3,19	1,48	1,38	3,19	1,47	1,39
	30°	3,30	1,51	1,05	3,31	1,48	1,08	3,31	1,43	1,12	3,32	1,38	1,17
	45°	3,35	1,50	0,90	3,37	1,46	0,91	3,39	1,33	0,99	3,41	1,23	1,07
	60°				3,33	1,43	1,06	3,39	1,28	1,06	3,42	1,19	1,08
	75°				3,24	1,46	1,28	3,34	1,41	1,07	3,37	1,40	0,97
	90°				3,19	1,51	1,36	3,30	1,51	1,05	3,35	1,50	0,90
b) Ag	0°	3,38	2,04	2,04	3,38	2,04	2,04	3,38	2,04	2,04	3,38	2,04	2,04
	15°	3,50	2,04	1,82	3,51	2,03	1,83	3,51	2,01	1,85	3,51	1,99	1,87
	30°	3,69	2,04	1,41	3,70	2,00	1,44	3,71	1,93	1,50	3,72	1,87	1,56
	45°	3,76	2,04	1,20	3,79	1,97	1,24	3,84	1,80	1,35	3,86	1,67	1,45
	60°				3,74	1,94	1,44	3,83	1,73	1,44	3,88	1,62	1,46
	75°				3,60	1,95	1,74	3,75	1,91	1,44	3,80	1,90	1,32
	90°				3,50	2,04	1,82	3,69	2,04	1,42	3,61	2,04	1,20

In Fig. 9 sind diese u_j für Gold und Silber in Abhängigkeit von der Richtung in Schnitt I und IV dargestellt worden.

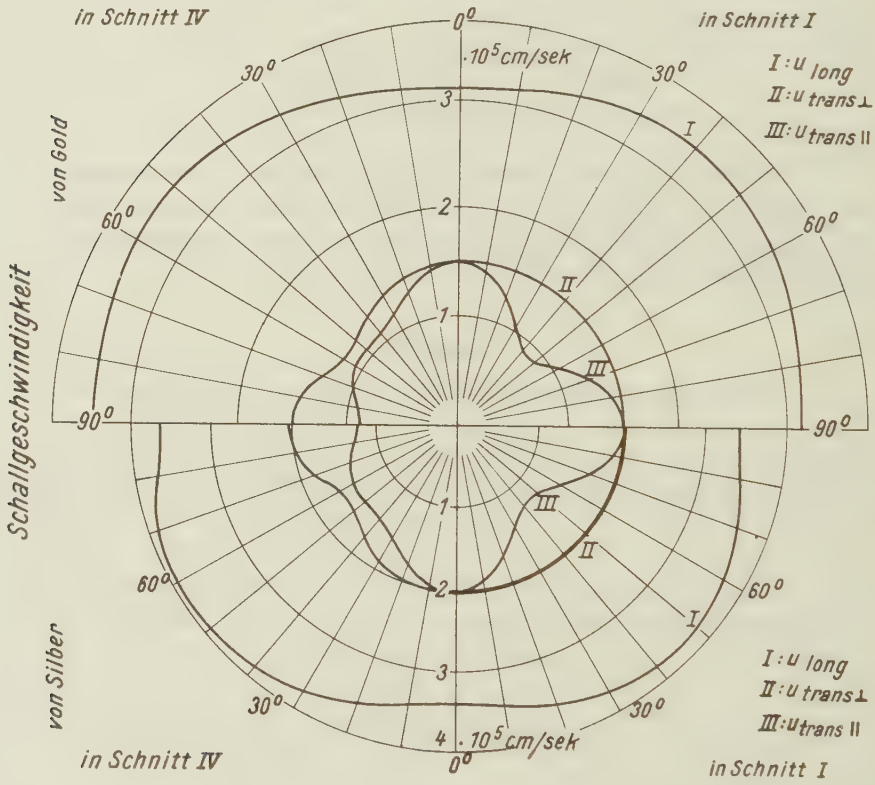


Fig. 9.

15. Aus den u_j wurden dann die von der Richtung im Kristall abhängigen θ_j berechnet. Nach der Debye-Born-Karmanschen Theorie ist der Zusammenhang zwischen u_j, θ_j und $(\nu_m)_j$ gegeben durch die Gleichung:

$$(11) \quad \theta_j = \frac{h}{k}(\nu_m)_j = \frac{h}{k}\, u_j \sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi v}}.$$

Hierin ist $N = 6{,}06.10^{23}$, $h = 6{,}55.10^{-27}$ erg/sec, $k = 1{,}37.10^{-16}$ erg/grad und v das Atomvolumen. Der Zahlenfaktor $\frac{h}{k}\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}\frac{N}{v}}$ hat also den Wert für Au $1{,}1549.10^{-3}$, für Ag $1{,}1546.10^{-3}$. Interessant ist, dass sich die Anisotropie der elastischen Konstanten wesentlich nur in den $\theta_{tr\parallel}$ geltend macht.

Tabelle 8a und b enthalten die nach (11) berechneten Werte von θ_j für Gold und Silber.

Tabelle 8.

Charakteristische Temperaturen θ_j für Gold und Silber.

	φ	Schnitt I			Schnitt II			Schnitt III			Schnitt IV		
		θ_l	$\theta_{tr\perp}$	$\theta_{tr\parallel}$	θ_l	$\theta_{tr\perp}$	$\theta_{tr\parallel}$	θ_l	$\theta_{tr\perp}$	$\theta_{tr\parallel}$	θ_l	$\theta_{tr\perp}$	$\theta_{tr\parallel}$
a) Au	0°	360	174	174	360	174	174	360	174	174	360	174	174
	15°	368	174	157	368	173	158	368	171	159	368	170	161
	30°	381	174	122	382	171	124	383	165	130	383	159	135
	45°	387	173	103	389	168	105	392	154	115	394	143	123
	60°				385	165	122	392	148	123	395	138	124
	75°				374	168	148	385	163	124	389	162	112
	90°				368	174	157	381	174	122	387	173	103
b) Ag	0°	391	236	236	391	236	236	391	236	236	391	236	236
	15°	405	236	211	405	235	211	405	232	214	405	230	216
	30°	426	236	163	427	231	167	429	223	174	430	215	180
	45°	417	236	139	437	227	143	443	208	156	445	193	167
	60°				432	224	166	443	200	166	448	187	168
	75°				415	225	201	433	221	167	439	219	152
	90°				405	236	211	426	236	163	417	236	139

Um einen Vergleich mit der Erfahrung vornehmen zu können, wurde aus sämtlichen θ_j eine mittlere charakteristische Temperatur $\bar{\theta}_m$ gebildet. Zunächst erhielt man[1] in jedem der 4 Schnitte für jeden Winkel φ mittlere θ_m nach der Gleichung

$$(12)\quad \frac{3}{\theta_m^3} = \frac{1}{\theta_l^3} + \frac{1}{\theta_{tr\perp}^3} + \frac{1}{\theta_{tr\parallel}^3} .$$

1) Vergl. E.Grüneisen und E.Goens, ZS.f.Phys.26, 255,1924.

Die so erhaltenen $\frac{1}{\theta_m^3}$ wurden dann über die Einheitskugel gemittelt:

$$(13)\quad \overline{\left(\frac{1}{\theta_m^3}\right)} = \int \frac{1}{\theta_m^3}\,\frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \frac{1}{\theta_m^3}\, d\vartheta \sin\varphi\, d\varphi$$

Hier ist $\frac{1}{\theta_m^3}$ sowohl Funktion von ϑ als auch von φ. Das Integral über φ wurde wie bei Grüneisen und Goens ersetzt durch

$$(14a)\quad 2\int_0^{\pi/2} \frac{1}{\theta_m^3} \sin\varphi\, d\varphi = \frac{\pi}{n}\left[\sum_{\lambda=1}^{n-1} \left(\frac{1}{\theta_m^3}\right)_\lambda \sin\varphi_\lambda + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\theta_m^3}\right)_n\right]$$

und das über ϑ durch

$$(14b)\quad 4\int_0^{\pi/2} \frac{1}{\theta_m^3}\, d\vartheta = \frac{2\pi}{n}\sum_{K=1}^{n} \left(\frac{1}{\theta_m^3}\right)_K ,$$

wo n die Anzahl der untereinander gleichen Abschnitte der Integrationsgebiete von o - $\frac{\pi}{2}$ angibt und $\left(\frac{1}{\theta_m^3}\right)_\lambda$ bezw. $\left(\frac{1}{\theta_m^3}\right)_K$ der Wert von $\frac{1}{\theta_m^3}$ am Ende des λ-ten bezw. des K-ten Abschnittes ist.

Das Ergebnis dieser Rechnung für Au und Ag enthält Tab.9, in die zum Vergleich auch die experimentell für das T^3-Gebiet gefundenen charakteristischen Temperaturen eingetragen sind. Bedenkt man, dass die $\bar{\theta}_m$ aus den elastischen Konstanten bei + 20°C berechnet sind, wegen der geringen Zunahme der c_{ik} mit sinkender Temperatur also für das T^3-Gebiet etwas grösser werden, so kann die Uebereinstimmung als genügend bezeichnet werden. Im T^3-Gebiet besteht somit kein Widerspruch zwischen den aus elastischen und thermischen Messungen gefundenen θ-Werten regulärer Au- und Ag-Kristalle. Die Verhältnisse bei höherer Temperatur (Einfluss elastischer Dispersion?) lassen wir hier ausser Betracht.

Tabelle 9.

Mittlere charakteristische Temperatur für Au und Ag.

	$\bar{\theta}_m$ ber.	θ exper.	$\bar{\theta}_m$ ber. - θ exper.
Au	158[1]	162[2]	-2,47 %
Ag	212	215[3]	-1,4 %
		210[4]	+0,95 %

1) Hr.cand.J.Hasbach hat aus den Goensschen Beobachtungen $\bar{\theta}_m$=150 auf die gleiche Weise gefunden.
2) P. Harteck u. K. Clusius, ZS.f.phys.Chem.134,243,1928.
3) W.Nernst-Lindemann,ZS.f.Elektrochemie 1911, S.817.
4) Eucken, Clusius u.Woitinek,ZS.f.anorg.Chem.203,S.47,1931.

d) Dehnungs- und Torsionsmodul für den quasiisotropen Körper; Beispiele zur Bruggemanschen Elastzitätstheorie von Kristallaggregaten.

16. Man kann nun die Frage stellen, ob und wie man aus den Daten für Einkristalle mittlere Werte für den Dehnungs- und Torsionsmodul bestimmen kann, auf die sich die Beziehungen der Theorie für quasiisotrope Körper anwenden lassen.

Bis zum Jahre 1930 stand für solche Mittelbildungen die Voigtsche Theorie[1] zur Verfügung, die jedoch nur eine erste Annäherung darstellt, indem sie zwar für Kristalle mit kleiner Anisotropie völlig zur Berechnung der Konstanten der quasiisotropen Polykristalle aus den c_{ik} genügt, dagegen bei mittlerer und grosser Anisotropie der Kristalle versagt.

Nach Voigt[2] erhält man die Elastizitätskonstanten quasiisotroper Medien zu

$$(15)\quad \begin{cases} \mathcal{L} = 1/5\ (\ 3A + 2B + 4C\ )\ , \\ \mathcal{L}_1 = 1/5\ (\ A + 4B - 2C\ )\ , \\ \mathcal{L}_2 = 1/5\ (\ A - B + 3C\ )\ , \end{cases}$$

wenn man unter A, B und C folgende Kombinationen der c_{ik} versteht[3]:

$$(16)\quad \begin{cases} A = 1/3\ (\ c_{11} + c_{22} + c_{33}\ ), \\ B = 1/3\ (\ c_{23} + c_{31} + c_{12}\ ), \\ C = 1/3\ (\ c_{44} + c_{55} + c_{66}\ ). \end{cases}$$

Dabei ist die Isotropiebedingung

$$(17)\qquad \mathcal{L} - \mathcal{L}_1 = 2\,\mathcal{L}_2$$

erfüllt.

Die Voigtsche Theorie gründet sich u.a. auf die Hypothese, dass die elastische Verschiebung (mit den Komponenten u, v, w) stetig durch die Grenzfläche zweier Kristallite hindurchgeht.

---

1) W. Voigt, a.a.O.,S.954 ff.
2) D.A.G. Bruggeman, a.a.O.,S.6; übereinstimmend mit Voigt, S.963, Gleich.(20), (Voigt schreibt c, c_1, c_2).
3) Bruggeman, a.a.O.,S.6; übereinstimmend mit Voigt a.a.O. S.962, Gleich. (19).

Voigt nimmt nun an, dass dasselbe für die elastischen Deformationen gilt, d.h. für $x_x = \frac{\partial u}{\partial x}$, ..., $y_z = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}$, ... Dies ist aber nach Bruggeman nicht der Fall Da die Deformation von der Kristallorientierung abhängig ist, kann sie beiderseits der Grenzfläche zweier Kristallite, die ja verschieden orientiert sind, nicht denselben Wert haben, d.h. nicht alle Komponenten der Deformation können stetig sein. Diese Tatsache macht es verständlich, dass die Voigtsche Theorie für Kristalle geringer Anisotropie gute Näherungswerte für $\mathcal{L}$, $\mathcal{L}_1$ und $\mathcal{L}_2$ liefert, dagegen bei ihrer Anwendung auf solche grosser Anisotropie versagt.

Bruggeman hat nun die Theorie in folgender Weise verbessert: Wählt man die Normale auf der Grenzfläche zur z-Achse, so werden die Ableitungen der Verschiebungskomponenten nach z unstetig, die nach x und y stetig sein, so dass in diesem Falle gilt:

$$x_x = \frac{\partial u}{\partial x}\,, \quad y_y = \frac{\partial v}{\partial y}\,, \quad x_y = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \quad \text{stetig,}$$

$$z_z = \frac{\partial w}{\partial z}, \quad y_z = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\,, \quad z_x = \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \quad \text{unstetig.}$$

Damit nehmen die Grenzbedingungen die Form an:

$$x_x' = x_x''\,, \; y_y' = y_y''\,, \; x_y' = x_y''\,.$$

(' bezieht sich auf den einen, " auf den anderen Kristallit). Ferner gilt:

$$Z_x' = Z_x''\,, \; Z_y' = Z_y''\,, \; Z_z' = Z_z''\,,$$

da diese Spannungskomponenten wegen des Reaktionsprinzips stetig sein müssen.

Bruggeman definiert nun das "allgemeine" Aggregat folgendermassen: Er denkt sich den Polykristall aus sehr dünnen Einkristallamellen mit parallelen Grenzflächen bestehend, wovon ein dünnes Paket alle möglichen Orientierungen, regellos verteilt und gleich häufig, enthält.

Nimmt man mit Bruggeman die Normale der Grenzfläche als z-Achse an, so sind nach dem oben Gesagten x_x, y_y, x_y; Z_x, Z_y, Z_z stetig, während z_x, z_y, z_z; X_x, Y_y, X_y in den einzelnen Lamellen

von den jeweiligen Achsenorientierungen abhängen. Die zuletzt genannten 6 Grössen, von Lamelle zu Lamelle verschieden, besitzen bestimmte Mittelwerte in Lamellenpaketen, die dünn sind gegen den Durchmesser des Aggregats, aber gross gegen die Dicke einer einzelnen Lamelle.

Da ein allgemeines Aggregat wegen seines Aufbaues zylindrische Symmetrie besitzt, wird es wie die Kristalle des hexagonalen Systems charakterisiert durch 5 elastische Konstanten $\mathcal{L}_{11}$, $\mathcal{L}_{33}$, $\mathcal{L}_{12}$, $\mathcal{L}_{13}$ und $\mathcal{L}_{44}$. In dem Masse, wie $\mathcal{L}_{11} = \mathcal{L}_{33}$, $\mathcal{L}_{12} = \mathcal{L}_{13}$ und $\mathcal{L}_{44} = \frac{1}{2}(\mathcal{L}_{11} - \mathcal{L}_{12})$ wird, kann es als quasi-isotrop angesehen werden. Im Falle grosser Anisotropie dagegen muss auf das soeben besprochene "primäre" Aggregat das geschilderte Aufbauprinzip noch einmal angewendet werden, indem man Pakete primärer Lamellen als "sekundäre" Einzellamellen auffasst, wobei die Normalen der primären Lamellen alle möglichen Lagen haben, regellos verteilt und in gleicher Häufigkeit auftreten.

Wie sich zeigen wird, genügt es, für Gold und Silber die Konstanten für das primäre Aggregat zu berechnen.

17. Für das reguläre System ergeben sich nach der Bruggemanschen Theorie[1] als Konstanten des primären Aggregats:

$$(18a)\quad \frac{1}{\mathcal{L}_{33}} = \frac{3\,a\,c - I\,c\,(3\,c + 2\,f) - L\,f^2}{a\,c\,(3\,a - 3\,c - 2\,f)}\ ,$$

$$(18b)\quad \frac{1}{\mathcal{L}_{44}} = \frac{-3\,a\,c^2 + I\,a\,c\,(6\,a - 3\,c - 4\,f)}{2\,a\,c^2\,(3\,a - 3\,c - 2\,f)} + \frac{L\,f\,[a\,f + 2\,(a - c - f)\,(3\,a - 3\,c - f)]}{2\,a\,c^2\,(3\,a - 3\,c - 2\,f)}\ ,$$

$$(18c)\quad 4\,(\mathcal{L}_{11} - \mathcal{L}_{12}) = -3\,a + \frac{a(3a - 2\,f)}{\mathcal{L}_{33}} + \frac{4\,c\,(2\,c + f)}{\mathcal{L}_{44}}\ ,$$

$$(18d)\quad 2\,\mathcal{L}_{13} = 3\,a - 4\,c - 2\,f - \mathcal{L}_{33}\ ,$$

$$(18e)\quad 2\,(\mathcal{L}_{11} + \mathcal{L}_{12}) = 3\,a - 4\,c - 2\,f + \mathcal{L}_{33}\ .$$

Darin bedeuten:

$$(19)\quad a = c_{11},\quad c = c_{44},\quad f = c_{11} - c_{12} - 2\,c_{44}\ ,$$

(f[2] ist ein Mass für die Anisotropie).

---

1) Bruggeman, a.a.O., S.65.

2) Da im folgenden die Orientierungsfunktion f nicht mehr auftritt, dürfte eine Verwechslung mit dieser nicht zu befürchten sein.

$$(20a)\quad I = \frac{1}{4\pi}\int \frac{d\sigma}{1+M\gamma+N\chi} = \frac{1}{1+1/6\,M+1/54\,N}$$

$$\cdot\Big[1 + M'P_1 + M'^2P_2 + M'^3P_3 + \ldots\ldots\ldots$$
$$+ N'Q_0 + 2M'N'Q_1 + 3M'^2N'Q_2 + \ldots\ldots\ldots$$
$$+ N'^2R_0 + 3M'N'^2R_1 + 6M'^2N'^2R_2 + \ldots\ldots$$
$$+ \ldots\ldots\Big],$$

$$(20b)\quad L = \frac{1}{6}\,I - \frac{1}{1+1/6\,M+1/54\,N}$$

$$\cdot\Big[P_1 + M'P_2 + M'^2P_3 + M'^3P_4 + \ldots\ldots\ldots$$
$$+ N'Q_1 + 2M'N'Q_2 + 3M'^2N'Q_3 + 4M'^3N'Q_4 + \ldots\ldots\ldots$$
$$+ N'^2R_1 + 3M'N'^2R_2 + 6M'^2N'^2R_3 + 10M'^3N'^2R_4 + \ldots$$
$$+ \ldots\ldots\ldots\Big].$$

M, N, M' und N' haben folgende Bedeutung:

$$(21)\quad \begin{cases} M = \dfrac{f\,(2a - 2c - f)}{a\,c} \\ N = \dfrac{f^2(3a - 3c - 2f)}{a\,c^2}\,; \end{cases}$$

$$(22)\quad \begin{cases} M' = \dfrac{M}{1 + 1/6\,M + 1/54\,N}\,, \\ N' = \dfrac{N}{1 + 1/6\,M + 1/54\,N}\,. \end{cases}$$

Die P_i, Q_i usw. sind Integrale, deren Werte Bruggeman in einer Tabelle[1] zusammengestellt hat.

In Tabelle 10 sind die Ergebnisse dieser Rechnungen für die Au-Ag-Legierungen niedergelegt.

Die bei Au in Klammern eingetragenen Werte sind von Bruggeman auf Grund der von Goens[2] bestimmten s_{ik} berechnet worden.

---

1) Bruggeman, a.a.O., S.67.
2) E. Goens, Naturw.17,180,1929.

Tabelle 10.

Primäre Aggregate der Au-Ag-Legierungen.

	Ag	25At.-% Au	50At.-% Au	75At.-% Au	Au
$\mathcal{L}_{11}\cdot 10^{-11}$	13,91	15,94	17,10	18,72	20,61 (21,17)
$\mathcal{L}_{33}\cdot 10^{-11}$	13,74	15,78	16,94	18,57	20,45 (21,03)
$\mathcal{L}_{12}\cdot 10^{-11}$	7,94	9,31	10,17	12,10	14,67 (15,67)
$\mathcal{L}_{13}\cdot 10^{-11}$	8,10	9,47	10,33	12,24	14,83 (15,80)
$\mathcal{L}_{44}\cdot 10^{-11}$	2,86	3,20	3,35	3,21	2,89 (2,65)
$1/2(\mathcal{L}_{11}-\mathcal{L}_{12})\cdot 10^{-11}$	2,98	3,32	3,47	3,31	2,97 (2,75)

Wie Tabellell zeigt, welche die Grösse der Anisotropie für die Einkristalle und das primäre Aggregat enthält (gegeben durch $f = c_{11}-c_{12}-2\,c_{44}$ bezw. $\mathcal{f} = \mathcal{L}_{11} - \mathcal{L}_{12} - 2\,\mathcal{L}_{44}$), ist die grosse elastische Anisotropie der Einkristalle im primären Aggregat fast verschwunden.

Tabelle 11.

Elastische Anisotropie der Einkristalle und des primären Aggregats in 10^{11} Dyn /cm^2.

	Ag	25At.-% Au	50At.-% Au	75At.-% Au	Au
f	-5,69	- 6,37	- 6,62	- 6,32	-5,72(-5,20)
$\mathcal{f}$	0,25	0,23	0,23	0,20	0,16(0,20)

18. Aus den $\mathcal{L}_{ik}$ erhält man die für quasiisotrope Medien geltenden Konstanten[1]:

$$(23)\quad \mathcal{L} = \frac{2\mathcal{L}_{11} + \mathcal{L}_{33}}{3}\ , \quad \mathcal{L}_1 = \frac{2\mathcal{L}_{13} + \mathcal{L}_{12}}{3}\ .$$

1) Bruggeman, a.a.O., S.53.

Dehnungs- und Torsionsmodul für den quasiisotropen Körper lassen sich hieraus berechnen, und zwar gilt (in der Schreibweise von Bruggeman[1]):

$$(24)\begin{cases} E = \dfrac{(\alpha + 2\alpha_1)(\alpha - \alpha_1)}{\alpha + \alpha_1} , \\ G = 1/2\,(\alpha - \alpha_1) . \end{cases}$$

Zwischen dem Kompressionsmodul $\mathfrak{A}$, dem Querkontraktionskoeffizienten μ und α und α_1 bestehen die Relationen[1]:

$$(25)\begin{cases} 3\,\mathfrak{A} = \alpha + 2\,\alpha_1 , \text{ d.h. Kompressibilität } K = \dfrac{3}{\alpha + 2\alpha_1} \\ \mu = \dfrac{\alpha_1}{\alpha + \alpha_1} . \end{cases}$$

Tabelle 12 enthält die nach Gleich. (23), (24) und (25) berechneten Werte für α, α_1, E, G, K und μ, ausserdem zum Vergleich die nach Voigt ermittelten Grössen. Diese gewinnt man, wenn man in (24) und (25) folgende α und α_1 einführt[2]:

$$(26)\begin{cases} \alpha = \alpha_{11} = \alpha_{33} = 1/5\,(3\,c_{11} + 2\,c_{12} + 4\,c_{44}) , \\ \alpha_1 = \alpha_{12} = \alpha_{13} = 1/5\,(c_{11} + 4\,c_{12} - 2\,c_{44}) . \end{cases}$$

Ein Vergleich der berechneten Werte für E, G und μ mit den experimentellen Daten nach Grüneisen lehrt, dass die Bruggemansche Theorie besser mit der Erfahrung übereinstimmende Grössen liefert als die Voigtsche. Dass sich die Kompressibilität nach beiden Theorien gleich gross ergibt, ist durch die Rechnung bedingt.

Wie stark die $\bar{E}$- und $\bar{G}$-Werte von den nach der Mischungsregel berechneten abweichen[3], zeigt Tab. 13 (vgl. die in den

---

1) Bruggeman, a.a.O., S. 34
2) W. Voigt, a.a.O., S.962/63.
3) Dass die Quasiisotropie vielkristallinen Materials keineswegs immer genügend erfüllt ist, zeigt Fig.11, die Messungen an vielkristallinen Au-Ag-Legierungen enthält. S. auch B. Beckman, Diss. Upsala 1911 .

Tabelle 12.

Die quasiisotropen Au-Ag-Legierungen. (Alle Werte in C.G.S.-Einheiten).

	Ag			25At.-% Au		50At.-% Au		75 At.-% Au		Au		
	nach Voigt	nach Brugg.	experim.[1]	nach Voigt	nach Brugg.	nach Voigt	nach Brugg.	nach Voigt	nach Brugg.	nach Voigt	nach Brugg.	experim.[1]
$\lambda .10^{-11}$	14,28	13,85		16,37	15,89	17,54	17,05	19,13	18,67	20,99(21,50)	20,56(21,12)	
$\lambda_1 .10^{-11}$	7,83	8,05		9,18	9,42	10,03	10,28	11,96	12,19	14,56(15,57)	14,78(15,75)	
E $.10^{-11}$	8,734	7,932	7,91	9,773	8,875	10,20	9,316	9,928	9,040	9,068(8,405)	8,197(7,665)	7,92
G $.10^{-11}$	3,23	2,90	2,88	3,595	3,235	3,755	3,385	3,585	3,240	3,22(2,96)	2,89(2,68)	2,77
K $.10^{-11}$	10,02	10,0		8,64	8,64	7,98	7,98	6,96	6,96	6,00	5,99	
μ	0,354	0,368	0,379	0,359	0,372	0,364	0,376	0,385	0,394	0,410(0,420)	0,418(0,427)	0,420

1) Mit "experim." sind die von E. Grüneisen an vielkristallinem Ag und Au II bestimmten Werte bezeichnet (Ann.d.Phys.22,801,1907, und Ann.d.Phys.25,825,1908). Die bei Au in Klammern hinzugefügten Werte sind von Bruggeman berechnet worden auf Grund der elastischen Daten von Goens.

Figuren 4 und 5 mit d bezeichneten Kurven, welche die mittleren $\bar{E}$ und $\bar{G}$ als Funktion der Konzentration darstellen). Die Frage nach dem Verlauf der Poissonschen Konstanten μ mit der Zusammensetzung lässt sich dahingehend beantworten (Fig. 10), dass eine deutliche Abweichung von der Mischungsregel nach kleineren Werten

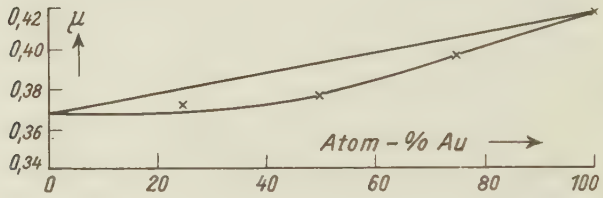


Fig. 10. Querkontraktionskoeffizient im System Au-Ag.

hin besteht. Diese ist dadurch bedingt, dass $\Delta \bar{G}$ grösser ist als $\Delta \bar{E}$ (s.Tab. 13), denn es besteht zwischen E und G bekanntlich die Beziehung $\mu = \frac{1}{2} \frac{E}{G} - 1$. Ueber das Verhalten der Kompressibilität dagegen möchte ich auf Grund meines Materials nichts aussagen, da kleine Fehler in den s_{ik} die K-Werte sehr fälschen können.

Tabelle 13.

Abweichung der $\bar{E}$ und $\bar{G}$ der Au - Ag - Legierungen von der Mischungsregel.

Atom-% Au	$\Delta \bar{E}$	$\Delta \bar{G}$
25	11,0%	11,6 %
50	15,5%	16,9%
75	11,2%	12,0%

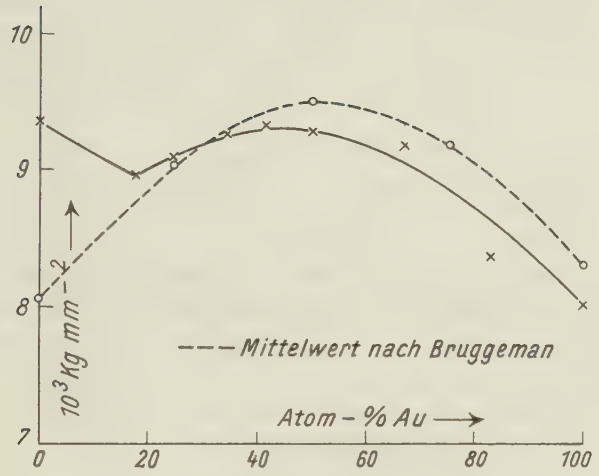


Fig. 11. Dehnungsmodul von vielkristallinen Au - Ag - Legierungen.

e. Die Debyesche charakteristische Temperatur, berechnet für das quasiisotrope Metall.

19. Bruggeman war bei der Prüfung seiner Theorie auf den Vergleich mit den an vielkristallinen Proben erhaltenen elastischen Daten angewiesen, die von verschiedenen Forschern für eine und dieselbe Substanz je nach Güte des Materials mehr oder weniger abweichend angegeben werden. Da es schwer ist, aus den vielen vorliegenden Werten den auszuwählen, welcher der Isotropie am nächsten kommt, soll hier versucht werden, auf eine andere Art ein Werturteil über die Bruggemansche Theorie zu fällen.

Zu dem Zwecke werde die Frage gestellt: Wie verhalten sich die nach der alten Debyeschen - für isotropes Material gültigen - Formel berechneten θ , wenn einmal die Mittelwerte der elastischen Konstanten nach Voigt und dann nach Bruggeman zugrunde gelegt werden zu den experimentell und den aus den

Schallgeschwindigkeiten ermittelten Daten?

Die Formel zur Berechnung der charakteristischen Temperatur lautet[1]:

$$(27) \qquad \Theta = \frac{h}{k}\left(\frac{9\,N}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{1}{M^{\frac{1}{3}} \cdot s^{-1} \cdot K^{-\frac{1}{2}} \cdot f^{\frac{1}{3}}(\mu)} \quad ;$$

hierin ist gesetzt:

$$(27a) \qquad f(\mu) = 2\left(\frac{2}{3}\,\frac{1+\mu}{1-2\mu}\right)^{\frac{3}{2}} + \left(\frac{1+\mu}{3(1-\mu)}\right)^{\frac{3}{2}} .$$

M ist das Atomgewicht (im Falle der Legierungen das der atomprozentischen Zusammensetzung entsprechende mittlere Atomgewicht; über die Bedeutung der andern Grössen s.Gleich. (11)). Der erste Faktor in (27) hat den Wert $3{,}62.10^{-3}$. Tab. 14 gibt die nach Formel (27) berechneten Θ wieder.

Tabelle 14.

Die charakteristischen Temperaturen der Au - Ag - Legierungen auf Grund der Voigtschen und Bruggemanschen K und μ .

		(Mittl.) At.-Gew.	Dichte s	Kompress. $K.10^{13}$	μ nach Voigt	μ nach Brugg.	Θ nach Voigt	Θ nach Brugg.	Θ nach Tab.9
	Ag	107,9	10,48	10,0	0,354	0,368	228	216	212
25At.-%	Au	130,2	12,74	8,64	0,359	0,372	219	208	
50 " -%	"	152,6	14,90	7,98	0,364	0,376	207	197	
75 " -%	"	174,8	16,86	6,96	0,385	0,394	189	182	
	Au	197,2	19,21	6,0	0,410	0,418	169	161	158

Vergleicht man die so für Gold und Silber nach Bruggeman berechneten Θ - Werte mit den aus den Schallgeschwindigkeiten der Einkristalle bestimmten, so findet man eine befriedigende Uebereinstimmung (auf 2%) zwischen beiden Methoden, deren Rechnungsweisen sich so gegenseitig kontrollieren. Denn da ihnen dieselben c_{ik} zugrunde liegen, muss natürlich verlangt werden, dass beide Rechenverfahren zu den gleichen Θ führen. Die nach

1) P. Debye, Ann.d.Phys.39,816,1912.

Voigt erhaltenen Werte dagegen weichen stärker von den in Spalte 9 und 10 stehenden ab. Θ als Funktion der Konzentration (Fig.12) genügt auch nicht der Mischungsregel. Ein Vergleich mit Messungen der spez. Wärmen ist zur Zeit nicht möglich.

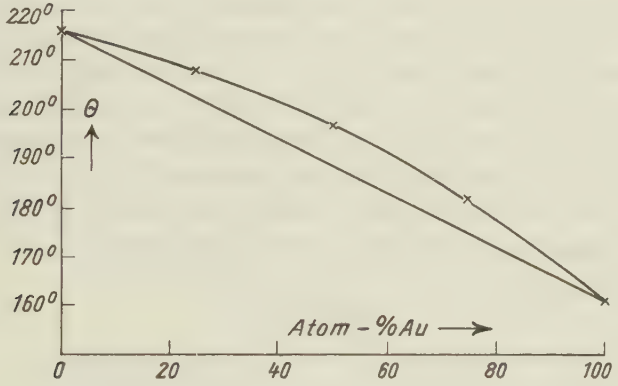


Fig. 12. Charakteristische Temperatur im System Au - Ag.

IV. Das Mischkristallsystem Gold - Kupfer.

a) Der Dehnungsmodul als Funktion der Konzentration.

20. Auch das System Gold-Kupfer bildet eine lückenlose Mischkristallreihe[1], weist aber im Gegensatz zu Au-Ag in der Gegend der Legierungen der Zusammensetzung Cu_3Au und CuAu Ueberstruktur auf, d.h. kühlt man Au-Cu-Legierungen dieser Konzentrationen nach 2stündigem Glühen bei etwa 800° sehr langsam über das Umwandlungsintervall, das zwischen 300 und 400°C liegt, ab, so ordnen sich die ineinander gelösten Atome im gemeinsamen Kristallgitter regelmässig an, wie aus Röntgenaufnahmen bekannt ist. Während bei Cu_3Au bei der Umlagerung der Atome das regulär

1) C.H. Johansson u. J.O.Linde, Ann.d.Phys.78,439-460,1925; dieselben, Ann.d.Phys.82,449-478,1927.

flächenzentrierte Gitter der statistisch ungeordneten Atomverteilung, die durch Abschrecken von 800° hergestellt werden kann, erhalten bleibt, geht es bei CuAu in ein tetragonal flächenzentriertes Gitter über, das durch Verkürzung einer kubischen Achse entsteht. Im Falle der Ueberstruktur ist die Atomanordnung bei Cu_3Au folgende: Die Eckpunkte des Elementarwürfels sind durch Goldatome, die Flächenmitten durch Kupferatome besetzt; bei CuAu dagegen ist die Atomverteilung dann so, dass die Würfelflächen senkrecht zur verkürzten Achse nur Goldatome enthalten, die dazwischen liegende Ebene nur Kupferatome.

Ausser den vielkristallinen Komponenten Gold und Kupfer wurden noch folgende vielkristalline Legierungen auf ihren Dehnungsmodul bei Zimmertemperatur untersucht[1] (Tabelle 15):

Tabelle 15.

Zusammensetzung der Au-Cu-Legierungen.

Stab	Gewichts-% Au	Atom-% Au
I	25,05	9,71
II	50,75	24,95
IIIa	75,70	50,10
IV	89,63	73,62

Die Proben waren durchschnittlich 10 cm lang und 5 mm dick. Wegen ihres grossen Durchmessers und der dadurch bedingten kleinen Verdrillung wurde von einer Bestimmung des Torsionsmoduls abgesehen. Die an den nach Formel (1) berechneten Werten von E anzubringende Korrektion beträgt schätzungsweise 1,5%.

1) Die untersuchten Stäbe waren dieselben, die H.J.Seemann und E. Vogt (Ann.d.Phys.2,976-990,1929) zur Messung der magnetischen Suszeptibilität benutzt haben. Die mit IIIa bezeichnete Legierung ist von der Gold-& Silberscheideanstalt Pforzheim neu hergestellt worden, da die alte Legierung durch die wiederholten Wärmebehandlungen starke Risse aufwies und sich dadurch zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls als unbrauchbar zeigte.

Die erforderlichen Wärmebehandlungen wurden in einem Transformator-Marsofen (W.C.Heraeus) ausgeführt. Die Legierungen befanden sich während der Wärmebehandlung in einem Quarzrohr, das mit einer Quecksilberdiffusionspumpe evakuiert worden war. Die beim Abschrecken sich bildende Oxydschicht wurde mit verdünnter Salzsäure entfernt. Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe eines Eisen-Konstanten-Thermoelements.

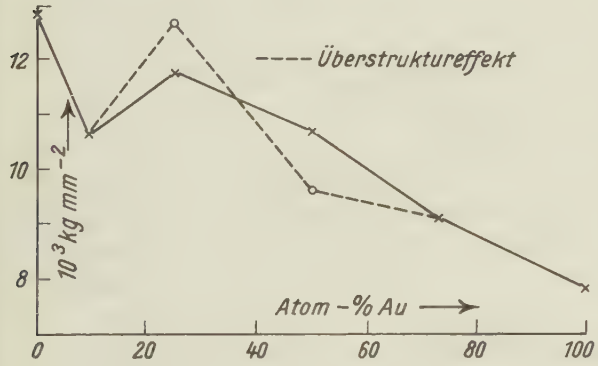


Fig. 13. Dehnungsmodul im System Au-Cu.

Tab.16 gibt die nach verschiedenen Wärmebehandlungen gemessenen Werte des Dehnungsmoduls und des spez.elektr.Widerstandes ϱ wieder, und Fig.13 stellt E als Funktion der Konzentration nach der ersten von mir ausgeführten thermischen Behandlung dar.

Tabelle 16.

Der Dehnungsmodul im System Au-Cu.

gierung	Wärmebehandlung	ϱ $10^{-6}\,\Omega$ cm	E nach (1) kg/mm^2
Cu			12840
I	4 Std. bei 800°, abgeschreckt	6,49	10590
	20 " " 300-400°, langsam gekühlt	6,59	10680
II	4 " " 800°, abgeschreckt	11,31	11780
	20 " " 300-400°, langsam gekühlt	5,67	12730
	4 " " 800°, abgeschreckt	11,24	11560
	20 " " 300-400°, langsam gekühlt	5,34	12200
IIIa	2 " " 800°, abgeschreckt	13,82	10720
	20 " " 300-400°, langsam gekühlt	4,20	9620
IV	20 " " 300-400°, langsam gekühlt	11,03	9110
	4 " " 800°, abgeschreckt	10,88	9120
	20 " " 300-400°, langsam gekühlt	10,96	9040
Au			7860

Im grossen und ganzen scheint der Dehnungsmodul der Mischungsregel zu folgen. (Für die Legierungen mit 25 und 50 Atom-% Au ist der Wert von E im ungeordneten Atomzustand einzusetzen). Exaktere Schlüsse lassen sich nicht ziehen, da diese Messungen nicht an Einkristallen ausgeführt worden sind.

Im folgenden sollen die interessanten Ergebnisse der Legierungen der Zusammensetzung Cu_3Au und CuAu näher besprochen werden.

b. Ueberstruktur und Dehnungsmodul.

1. Die Legierung CuAu.

α). Messungen an Einkristallen[1].

21. Ausser dem polykristallinen Stab der Zusammensetzung CuAu wurden zwei Einkristalle untersucht. Ihre Achsenorientierungen waren [4 5 13] (Kristall I) und [3 2 2] (Kristall II), ihre Länge betrug 7,82 bezw. 7,86 cm, der Durchmesser rund 0,5 cm. Auch hier wurde der Torsionsmodul nicht bestimmt, und auf eine Korrektion von E wegen der endlichen Dicke der Stäbe konnte um so eher verzichtet werden, da es im wesentlichen auf die relative Aenderung des Dehnungsmoduls ankam.

Zwecks Kontrolle der Umordnung der Atome wurde auch der spez.elektrische Widerstand (umgerechnet auf 18° auf Grund der Werte des Temperaturkoeffizienten[2]) gemessen.

Tabelle 17 gibt die vorgenommenen thermischen Behandlungen und die gefundenen Resultate wieder.

"Zwischenzustand" bedeutet in Tab.17 einen von U.Dehlinger und L.Graf[3] näher beschriebenen Zustand, der dadurch charakterisiert ist, dass infolge mittlerer Abkühlungsgeschwindigkeit von etwa 800° die Bildung der tetragonalen Struktur zwar eingeleitet, aber nicht durch völlige Ordnung der beiden Atomarten abgeschlos-

---

1) Die an den Einkristallen erhaltenen Ergebnisse sind als vorläufige Mitteilung veröffentlicht worden in ZS.f.Pys.69, 309-312, 1931.
2) Nach G. Borelius, C.H. Johansson u. J.O.Linde, Ann.d.Phys. 86, 291, 1928.
3) U. Dehlinger und L. Graf. ZS.f.Phys.64,359-377,1930.

Tabelle 17.

Eigenschaften der Gold-Kupfer-Kristalle der Zusammensetzung AuCu.

	Elastiz.Modul E in kg/mm^2			Dichte in g/cm^3			Spez.elektr.Widerst. b.18° in $10^{-6}\,\Omega$ cm		
	Zwischen-zustand	20 Std.b.340° getempert	2 Std.b.800° getempert u. abgeschreckt	Zwischen-zustand	20 Std.b.340° getempert	2 Std.b.800° getempert u. abgeschreckt	Zwischen-zustand	20 Std.b.340° getempert	2 Std.b.800° getempert u. abgeschreckt
				Kristall I					
Zustand 1	10080	-	-	$14,98_2$	-	-	6,75	-	-
Zustand 2	-	9190	-	-	$14,99_7$	-	-	4,08	-
Zustand 3	-	-	10670	-	-	$14,92_1$	-	-	11,91
Zustand 4	-	9180	-	-	$15,00_3$	-	-	3,89	-
Zustand 5	-	-	10380	-	-	$14,90_9$	-	-	12,48
				Kristall II					
Zustand 1	13320	-	-	$14,98_6$	-	-	6,13	-	-
Zustand 2	-	12050	-	-	$14,99_4$	-	-	4,07	-
Zustand 3	-	-	15180	-	-	$14,93_1$	-	-	10,72
Zustand 4	-	12100	-	-	$14,98_9$	-	-	3,76	-
Zustand 5	-	-	11450	-	-	$14,90_5$	-	-	12,73
				Polykristall					
Zustand 1	-	-	10720	-	-	$14,86_6$	-	-	13,82
Zustand 2	-	9620	-	-	$14,95_4$	-	-	4,20	-

sen ist. Dementsprechend haben die mit "Zustand 1" bezeichneten Punkte in den Fig. 14-16, welche die untersuchten Eigenschaften nach den verschiedenen Wärmebehandlungen darstellen, eine mittlere Lage. Der Zwischenzustand wurde im Stuttgarter Institut hergestellt und röntgenographisch kontrolliert. Die weiteren thermischen Behandlungen wurden von mir im Transformatorofen ausgeführt.

Beim Uebergang aus dem Zwischenzustand (1) in den tetragonalen Endzustand (2) wurde der Dehnungsmodul bei beiden Kristallen kleiner, was durchaus mit den Ergebnissen am Vielkristall (vgl. Tabelle 17 und Fig. 16) in Einklang steht.

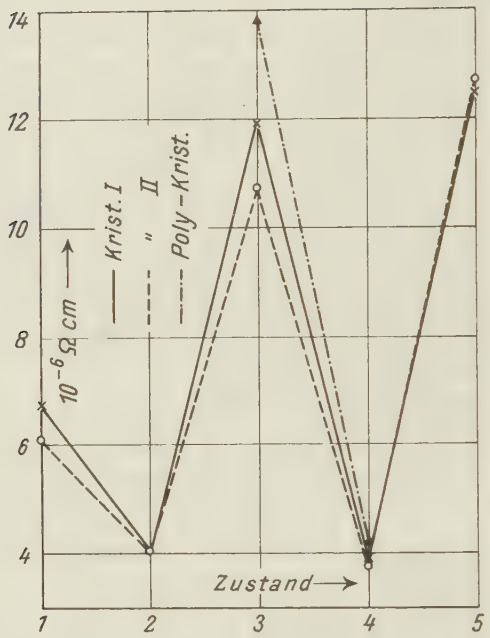


Fig. 14. Spez.elektr.Widerstand der Au-Cu-Einkristalle bei 18°.

Nachdem dann die Proben 2 Stunden bei 800° geglüht und abgeschreckt worden waren (3), zeigte sich E bei II stärker gewachsen als bei I: die Anisotropie war grösser geworden. Auffallend ist nun, dass nach abermaligem 20stündigen Tempern bei 340°C (4) der Dehnungsmodul bei beiden Einkristallen wieder denselben Wert annahm wie nach dem ersten Tempern. Man hätte erwarten können, dass bei der thermischen Behandlung die mit starken inneren an der Deformation der Stäbe erkennbaren Spannungen verbunden war

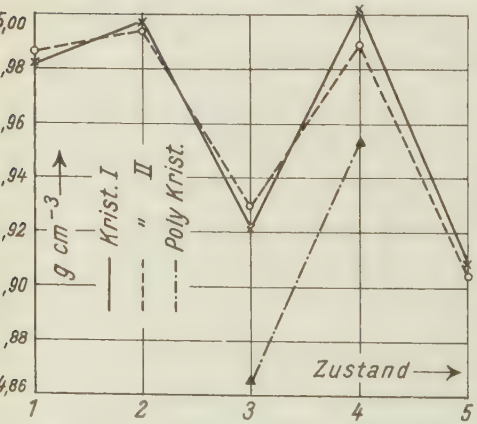


Fig. 15. Dichte

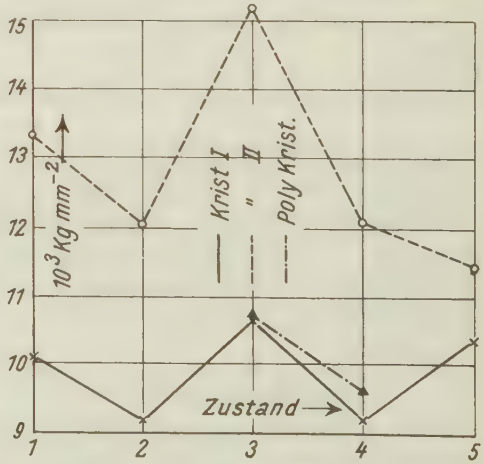


Fig. 16. Dehnungsmodul

der Au-Cu = Einkristalle

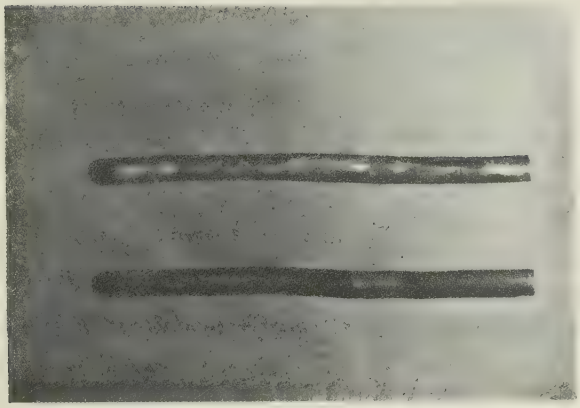


Fig. 17. Cu-Au = Einkristalle im Zustand 4
(Oben: Krist.I; unten: Krist.II.)

(vgl.Fig.17, die eine Aufnahme der Stäbe im Zustand 4 wiedergibt), eine mehr oder weniger ungeordnete Rekristallisation mit kleinerem Korn eingetreten wäre und damit eine Verwischung der elastischen Anisotropie. Wie ist der gegenteilige Befund zu erklären? Nach Dehlinger[1] kann jede der 3 kubischen Achsen des ungeordneten Zustandes zur tetragonalen Achse werden, so dass im Endzustand kein tetragonaler Einkristall vorliegt, sondern eine Vielheit tetragonaler Teilgebiete, deren Hauptachsen zwar nicht übereinstimmen, aber mit einer der 3 ursprünglichen kubischen Achsen zusammenfallen, ohne dass eine von ihnen bevorzugt ist. Man könnte diesen Zustand vielleicht am besten als "quasiregulär"[2] bezeichnen. Der experimentelle Befund wäre nun wohl so zu erklären, dass beim zweiten Tempern sich wieder ein quasiregulärer Zustand (4) von gleichen Achsenrichtungen und daher auch nahezu gleichen elastischen Eigenschaften hergestellt hat. Es wäre aber verkehrt, anzunehmen, dass dieser Zustand (4) in allen Einzelheiten mit dem Zustand (2) übereinstimmt, denn bei einer weiteren Wärmebehandlung bei 800° (5) sank der Dehnungsmodul bei II statt zu steigen, während E bei I fast auf den nach dem ersten Glühen erhaltenen Wert anstieg. Es ist also beim Uebergang von (4) zu (5) wahrscheinlich die schon vorher

1) U. Dehlinger und L. Graf, a.a.O.
2) Nach einem Vorschlag von Herrn Geheimrat Grüneisen.

erwartete Rekristallisation und damit eine Annäherung an den polykristallinen (quasiisotropen) Zustand eingetreten. Aetzungen mit Bromsalzsäure ergaben, dass jetzt von irgendwelcher Einkristallstruktur nicht mehr die Rede sein konnte.

β). Messungen am Vielkristall.

22. Die weiteren Versuche wurden an dem mit IIIa bezeichneten vielkristallinen Stab ausgeführt.

Da sich bei Gold-Kupfer durch Abschrecken der durch Wärmebehandlung bei einer bestimmten Temperatur hergestellte Zustand der Atome fixieren lässt, ist es leicht, die Frage nach der zeitlichen Aenderung des Elastizitätsmoduls zu beantworten. Wie Vorversuche zeigten, ging die Umordnung der Atome bei der dafür günstigsten Temperatur von 360-380° so schnell vor sich, dass sich der Ablauf des Geschehens nicht verfolgen liess. Als die für die endgültigen Versuche beste Temperatur wurde 203° ermittelt.

Tabelle 18 enthält die Ergebnisse der Vorversuche.

Tabelle 18.

Wärmebehandlung	ϱ bei 18° 10^{-6} Ω cm	Dichte g cm^{-3}	E nach (1), kg/mm^2
4 Std. bei 800°, abgeschr.	13,44	$14,86_5$	10940
4 Min. " 382°, " "	5,77	$,95_6$	10170
2 Std. " 800°, " "	13,77	$,86_6$	10860
4 Min. " 267°, " "	6,56	$,95_4$	10610
2 Std. " 800°, " "	13,85	$,86_3$	10790
5 Min. " 228°, " "	7,50	$,95_1$	10800
2 Std. " 800°, " "	13,76	$,86_6$	10740

Alle diese thermischen Behandlungen wurden bis auf die bei 382° nicht im Ofen und nicht im Vakuum ausgeführt, weil bei den tieferen Temperaturen diese nur schwer konstant zu halten waren, sondern in dem Dampfe folgender organischer Flüssigkeiten: Acenaphten, (Siedetemperatur: 267°), Chinolin (228°) und Nitrobenzol (203°).

Durch den das (weite) Reagenzglas mit der siedenden Flüssigkeit verschliessenden Stopfen waren ein Thermometer und

ein längeres Glasrohr in den Dampf eingeführt, durch das der Probestab hinabgelassen wurde und das gleichzeitig als Rückflusskühler diente.

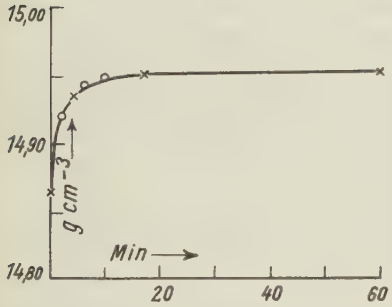


Fig. 18. Dichte

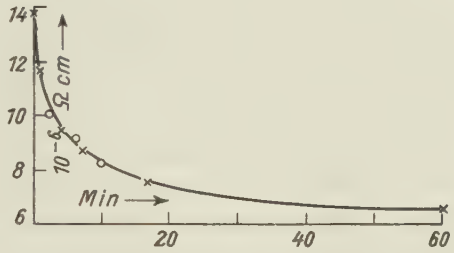


Fig.19. Spez.elektr.Widerstand

der Legierung Au Cu nach fortschreitender Temperung bei 203°C.

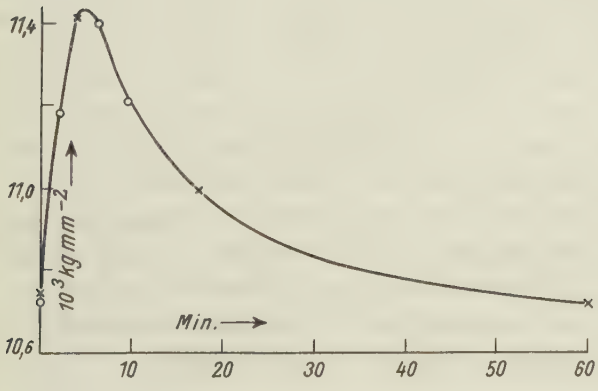


Fig. 20. Dehnungsmodul der Legierung Au Cu nach fortlaufender Temperung bei 203°C.

Tab.19 und Fig. 18-20 geben die Ergebnisse der Messungen nach der bei 203° fortlaufend ausgeführten Temperung wieder. (Die Temperung wurde nach den angegebenen Zeiten durch Abschrecken unterbrochen).

Tabelle 19.

Messungsergebnisse bei Zimmertemperatur nach fortschreitender Temperung der Legierung CuAu bei 203°.

Wärmebehandlung[1]	ρ bei 18° $10^{-6}\ \Omega$cm	Dichte g cm^{-3}	E nach (1) kg/mm^2
2 Std. bei 800°, abgeschr.	13,76 13,78*	14,86$_6$,86$_6$*	10740 10720*
1 Min. " 203°, " "	11,66	-	-
2 Min. " 203°, " "	10,26 10,17*	- 14,91$_6$*	- 11180*
4 Min. " 203°, " "	9,52	,93$_7$	11410
6 Min. " 203°, " "	9,20*	,94$_4$*	11400*
7 Min. " 203°, " "	8,78	-	-
10 Min. " 203°, " "	8,29*	14,95$_0$	11220
17 Min. " 203°, " "	7,68	,95$_1$	10990
1 Std. " 203°, " "	6,69	,95$_4$	10730
2 Std. " 800°, " "	13,78	,86$_6$	10720

23. Welches sind nun die aus den Messungen folgenden wichtigsten Ergebnisse? Aus Fig. 18 geht hervor, dass die Dichte schon nach etwa 10 Min. ihren Endwert erreicht hat. Das heisst in der Ausdrucksweise von Dehlinger und Graf[2], dass sich der Zwischenzustand hergestellt hat, d.h. die kubischen Achsen sich bereits zu den tetragonalen Achsen verkürzt haben, so dass eine weitere Temperung die Dichte nicht mehr ändern konnte.

Aber gleichzeitig mit dem Beginn der Gitteränderung setzt in starkem Masse auch die Umordnung der Atome ein, wie aus Fig.19 hervorgeht, die den spez. Widerstand als Funktion der fortschreitenden thermischen Behandlung darstellt. Dem Dehlingerschen Zwischenzustand kommt danach keine selbständige Bedeutung zu,

1) Die mit einem Stern versehenen Werte wurden später nach Wärmebehandlungen erhalten, wie sie bei Cu_3Au ausgeführt wurden (s.weiter unten).

2) U. Dehlinger und L. Graf, a.a.O.

vielmehr ist er vom Endzustand nur graduell verschieden. Nach Masing[1] ist es auch gar nicht notwendig, 2 getrennte Teilvorgänge - Gitteränderung und regelmässige Atomanordnung - anzunehmen, sondern man kann das Ganze als e i n e n Vorgang der Herstellung der regelmässigen Ordnung der Atome auffassen. Eine Stütze dieser Anschauung sieht Masing in der Tatsache (Beobachtungen von Eisenhut und Kaupp[2]), dass bei Verwendung von Elektronenstrahlen an Stelle von Röntgenstrahlen die Ueberstrukturlinien, deren Existenz und Schärfe Auskunft gibt über die Schnelligkeit der Atomordnung, viel früher sichtbar werden als bei Untersuchungen mit Röntgenstrahlen. Masing fährt dann wörtlich fort: "Das beweist, dass dort, wo Dehlinger und Graf noch keine Ueberstrukturlinien beobachtet haben, das vermutlich nur an den Empfindlichkeitsgrenzen der Beobachtung mit Röntgenstrahlen gelegen hat".

Am auffallendsten aber ist folgende Tatsache (Fig.20): Während im tetragonalen Endzustand nach Tab.16 der Wert des Dehnungsmoduls kleiner ist als im statistisch ungeordneten Zustand der Atome, ruft eine kurze Temperung bei 203° zunächst eine Erhöhung von E hervor (vgl.auch das analoge Verhalten der magnetischen Suszeptibilität[3]), um nach einer etwa einstündigen Wärmebehandlung den Ausgangswert zu erreichen und darauf wahrscheinlich noch weiter zu sinken.

2. Die Legierung Cu_3Au.

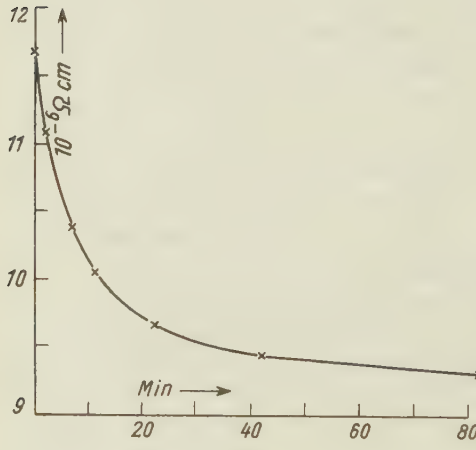
24. Das Verhalten des Dehnungsmoduls der Legierung Cu_3Au bei Ueberstrukturbildung ist von Sachs und Weerts[4] an Einkristallen studiert worden. Meine an der polykristallinen Legierung II erhaltenen Ergebnisse stimmen gut mit den von den beiden genannten Forschern gefundenen Resultaten überein: grösserer Dehnungsmodul im geordneten, kleinerer im ungeordneten Zustand der Atome.

---

1) G. Masing, ZS.f.Elektrochem.37,414-428,1931.
2) O. Eisenhut und E. Kaupp, ZS.f.Elektrochem.37,466-473,1931.
3) E. Vogt, Habilitationsschrift Marburg 1931,Teil II (Ann.d.Phys.14, 1-39,1932).
4) G. Sachs und J. Weerts, ZS.f.Phys.67,507-515,1931.

Hier soll nun noch berichtet werden über den zeitlichen Verlauf der Aenderung des Elastizitätsmoduls und des Widerstandes der Legierung II.

Da sich das Abschrecken aus dem Ofen heraus plötzlicher ausführen lässt als bei der im vorigen Abschnitt bei der Legierung CuAu beschriebenen Einrichtung, wurden die Wärmebehandlungen von Cu_3Au wieder im Transformatorofen (aber nicht im Vakuum) bei 220° vorgenommen, nachdem es gelungen war, durch Regulierung des Primärstromes die Temperatur konstant zu halten.



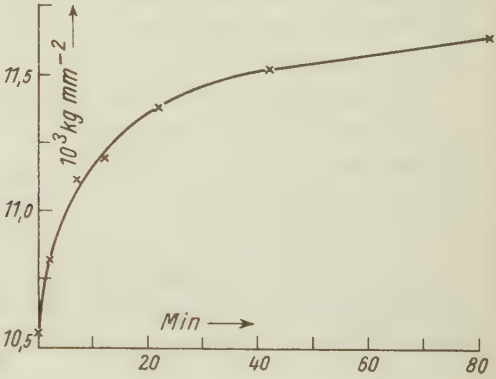


Fig.21. Spez.elektrischer Widerstand von $AuCu_3$ nach fortschreitender Temperung bei 220°C.

Fig.22. Dehnungsmodul

Die Resultate der Messungen, die analog denen an CuAu vorgenommen wurden, zeigen Tab. 20 und die Fig.21 und 22.

Der Verlauf des spez. Widerstandes von Legierung II (Fig.21) als Funktion der Dauer der thermischen Behandlung ist ganz ähnlich dem bei Legierung IIIa. Dagegen steigt der Dehnungsmodul von II von seinem Werte im ungeordneten Zustand zunächst schnell, dann langsamer auf seinen Endwert an.

Tabelle 20.

Das Verhalten von Cu_3Au nach Temperung bei 220°.

Wärmebehandlung	ϱ bei 18° 10^{-6} Ωcm	E nach (1) kg/mm²
geordnet. Atomzustand	5,80	12000
2 Std. bei 800°, abgeschr.	11,7	10560
2 Min. " 220°, " "	11,1	10820
7 Min. " 220°, " "	10,4	11120
12 Min. " 220°, " "	10,1	11200
22 Min. " 220°, " "	9,67	11380
42 Min. " 220°, " "	9,44	11520
82 Min. " 220°, " "	9,32	11640

V. Der Ueberstruktureffekt bei den Legierungen Cu_3Pt, CuPd und Cu_3Pd.

25. Um noch weitere Beispiele für den Ueberstruktureffekt zu erhalten, wurden die Legierungen Cu_3Pt, CuPd und Cu_3Pd[1] in Vielkristallform auf ihre elastischen Eigenschaften untersucht. Die Gitter, in denen die genannten Legierungen kristallisieren, sind durch die Röntgendiagramme von Johansson und Linde[2] bekannt. Cu_3Pt und Cu_3Pd kristallisieren wie Cu_3Au kubisch flächenzentriert, welches Gitter im Falle der Ueberstruktur auch erhalten bleibt. Anders ist es bei CuPd. Befinden sich die Atome dieser Legierung in statistisch ungeordneter Verteilung, so ist das Raumgitter ebenfalls ein flächenzentriertes, es geht aber bei Ueberstrukturbildung in ein körperzentriertes über.

Bemerkenswert ist nun noch folgendes: Die Messungen des spez.elektrischen Widerstandes, die beide Forscher parallel zu den Röntgenuntersuchungen ausgeführt haben, ergaben, dass Cu-Pd-Legierungen mit 49,95 Atom-% Pd und mehr auch nach langer Wärmebehandlung keine Ueberstruktur zeigen: Das Röntgenbild lieferte das alte flächenzentrierte Gitter, der spez.Widerstand wies den

1) Hergestellt von der Firma Siebert-Hanau.
2) C.H.Johansson und J.O.Linde, Ann.d.Phys.78,439,1925; und ebenda 82, 449,1927.

normalen hohen Wert auf. Das Ausbleiben des raumzentrierten Gitters bei Konzentrationen über 50 Atom-% Pd deuten Johansson und Linde so, dass nur die Pd- durch Kupfer-Atome ersetzt werden können, aber nicht umgekehrt. Der eine der beiden einfachen Würfel, die das körperzentrierte Gitter aufbauen, ist somit ungemischt mit Cu-Atomen besetzt, was ein leichteres Einordnen der Atome bei Kupferüberschuss zur Folge hat. Dafür spricht, dass sich zwischen etwa 39 und 45 Atom-% Pd ohne besondere Temperung bei mässiger Abkühlungsgeschwindigkeit aus der Nähe des Schmelzpunktes die geordnete Phase ausscheidet, während dazu zwischen 45 und 50 Atom-% Pd eine längere Wärmebehandlung nötig ist. Die Röntgenaufnahmen von Johansson und Linde haben diese Anschauungen bestätigt.

Die zur Untersuchung ihres elastischen Verhaltens benutzten Stäbe hatten eine Länge von durchschnittlich 11 cm, einen Durchmesser von ca. 0,3 cm. In allen diesen Fällen gaben die Proben 2 verschiedene Eigentöne n_1 u. n_2, so dass bei der Berechnung von E statt n^2 das Produkt $n_1 . n_2$ gesetzt wurde. Tabelle 21 u. die Fig. 23-25 geben die Messergebnisse wieder. Die erforderlichen Wärmebehandlungen wurden z.T. hier ausgeführt (Herstellung des ungeordneten Zustandes durch 4-stündiges Tempern bei ca. 900° und anschliessendes plötzliches Abschrecken, Temperatur-

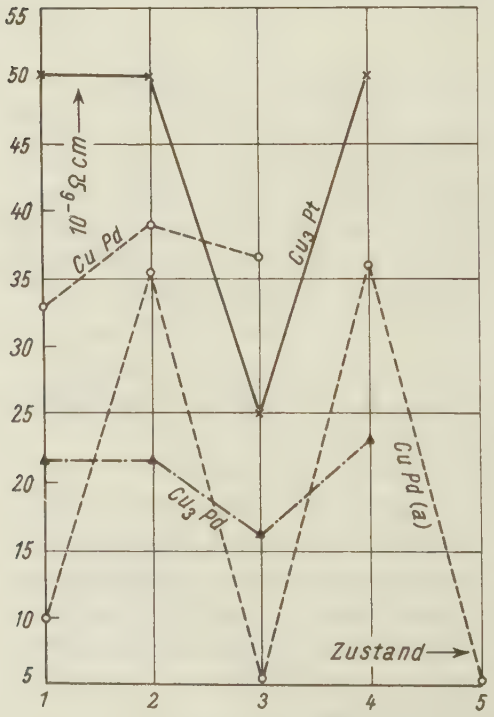


Fig.23. Spez.elektr.Widerstand von Cu_3Pt, Cu_3Pd und CuPd .

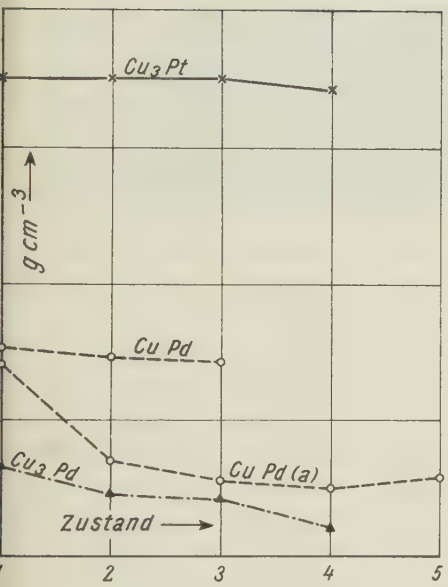


Fig. 24. Dichte

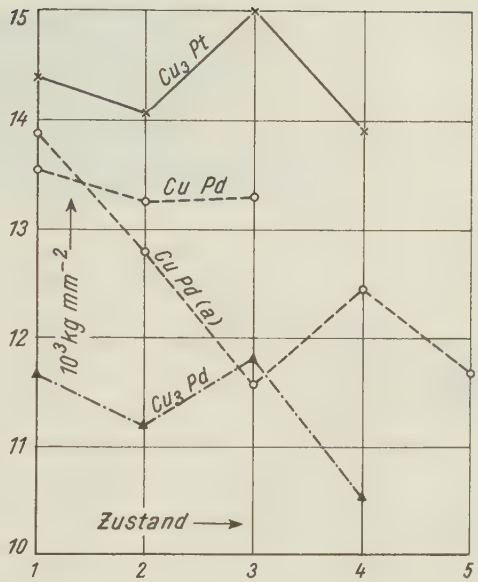


Fig. 25. Dehnungsmodul

von Cu_3Pt, Cu_3Pd und CuPd.

messung in diesem Falle mit dem Pyrometer), z.T.durch Herrn Dr. Seemann-München (Herstellung der Ueberstruktur, mit Ausnahme von CuPd (a)). Von einer Bestimmung des Torsionsmoduls der Legierung Cu_3Pd musste Abstand genommen werden, da sie schon im ursprünglichen (gezogenen) Zustand krumm war und ihre grosse Sprödigkeit ein Geradebiegen ohne Bruchgefahr nicht zuliess.

Wie aus Fig. 25 hervorgeht, verhalten sich Cu_3Pt und Cu_3Pd elastisch wie Cu_3Au: grösserer Dehnungsmodul im Fall der Ueberstruktur als bei statistischer Atomverteilung. Auch der Drillungsmodul ist im geordneten Zustand grösser als im ungeordneten. Bei der Legierung CuPd dagegen lassen sich keine bestimmten Aussagen über das elastische Verhalten machen. Wie die Werte des spez.Widerstandes lehren (Fig.23), scheint bei dieser Legierung keine Ueberstrukturbildung eingetreten zu sein, was nach den oben geschilderten Ergebnissen von Johansson und Linde nicht erstaunlich ist, da der Stab 50,1 Atom-% Pd enthielt. Zur exakten Bestätigung dieses Tatbestandes wurde eine Röntgenaufnahme nach Debye-Scherrer gemacht, deren Bild Fig. 26 wiedergibt.

Tabelle 21.

Ueberstruktur und elastisches Verhalten bei Cu_3Pt, CuPd und Cu_3Pd.

		Cu_3Pt	CuPd	Cu_3Pd[1]	CuPd (a)[1]
Dehnungsmodul nach (1a) in kg/mm²	gezogen (Zustand 1)	14370	13560	11630	13860
	abgeschreckt (2)	14060	13260	11200	12780
	getempert (3)	14970	13330	11810	11580
	abgeschreckt (4)	13920		10520	12440
	getempert (5)				11710
Dichte in g cm⁻³	gezogen (1)	12,51	10,54	9,68	10,41
	abgeschreckt (2)	12,50	10,46	9,47	9,71
	getempert (3)	12,50	10,44	9,43	9,57
	abgeschreckt (4)	12,45		9,20	9,52
	getempert (5)				9,56
Spez.elektr. Widerstand bei Zimmertemperatur in $10^{-6}\Omega$cm	gezogen (1)	49,96	33,12	21,62	9,78
	abgeschreckt 2)	49,63	38,88	21,65	35,72
	getempert (3)	24,97	36,72	16,24	5,50
	abgeschreckt (4)	49,78		22,89	35,85
	getempert (5)				5,43
Torsionsmodul in kg/mm²	abgeschreckt (2)	5170	4680		
	getempert (3)	5380	5170?[2]		
	abgeschreckt (4)	4980			

1) An E nach (1) ist eine Korrektion von + 4‰ angebracht worden.

2) Da der Stab krumm geworden war.

Fig. 26. Röntgenbild von CuPd im Zustand 3.

Die Betriebsverhältnisse der Röhre waren folgende: Cu-Strahlung, 40 kV, 8 Milli-Amp.; Belichtungszeit: 2 Stunden. Die Auswertung des Röntgendiagramms der Legierung CuPd ergab: die Linien lassen sich vollständig identifizieren mit denen eines kubisch flächenzentrierten Gitters. Ueberstrukturlinien treten nicht auf. (Graphische Extrapolation[1] auf a^2 für einen Reflexionswinkel von 90° lieferte für die Gitterkonstante den Wert $a = 3{,}755 \pm 0{,}005$ Å).

Um auch Aussagen über das Verhalten des Dehnungsmoduls im Falle der geordneten Atomverteilung bei CuPd machen zu können, wurde von der Firma Siebert noch eine etwas Cu-reichere Legierung hergestellt. Die an dieser gefundenen Resultate sind in der Tab. und den Figuren unter der Bezeichnung CuPd (a) eingetragen. Da der starke Abfall der Dichte bei der ersten thermischen Behandlung auf einen Wert, der dem für Cu_3Pd nahekommt, auch keine sicheren Schlüsse auf die elastischen Eigenschaften von CuPd (a) zu ziehen gestattet, möchte ich mich auf die Mitteilung der Messergebnisse an dieser Legierung beschränken.

26. Vergleicht man die Grösse der Aenderung des Dehnungsmoduls bei Ueberstrukturbildung der Legierungen Cu_3Au, Cu_3Pt und Cu_3Pd mit den Atomvolumina der Komponenten (Tab. 22), so fällt der gleiche Gang von ΔE und ΔV auf, wenn man unter ΔE die Differenz $E_{geordn.} - E_{ungeordn.}$ in % von $E_{ungeordn.}$ und unter ΔV die der Atomvolumina zwischen Pd, Pt und Au einerseits und Cu andererseits in % des Atomvolumens von Kupfer versteht.

---

1) vgl. G. Kettmann, ZS.f.Phys.53, 198-209, 1929.

Tabelle 22.

	ΔE	Wahres At.-Vol.[1] V in Å³	ΔV
Cu		11,8	
Pd	5,38	14,4	22,0
Pt	6,50	14,8	25,4
Au	13,65	16,8	42,4

Der elastische Ueberstruktureffekt dürfte sich wohl aus der Verschiedenheit der Atomanordnung bei Ueberstruktur und statistischer Verteilung der Atome erklären lassen, da durch die gegenseitige Annäherung, bezw. Entfernung der Atome die Kraftfelder und damit die Bindungsverhältnisse zwischen ihnen andere werden, und zwar wird die Aenderung um so grösser sein, je mehr sich die Atom- bezw. die Ionenvolumina der Komponenten voneinander unterscheiden.

VI. Die Mischkristallreihe Gold-Palladium.

a) Das Widerstands-Konzentrations-Diagramm.

27. Das Schmelzdiagramm der Au-Pd-Legierungen ist zuerst von Ruer[2] bestimmt worden. Er fand, dass Gold und Palladium eine lückenlose Mischkristallreihe miteinander bilden, was durch spätere Messungen anderer Forscher bestätigt worden ist. So liegen Bestimmungen des spez. elektrischen Widerstandes und der Thermokräfte vor von Geibel[3] und Sedström[4], Messungen der Gitterkonstanten von Holgersson und Sedström[5]. Während die Ergebnisse von Geibel und Sedström bei der Mischkristallreihe Ag-Pd

1) Entnommen der Tab. in J.D.Bernal, Metallwirtschaft 9_2, 983-987, 1930 (Werte nach V.M.Goldschmidt).
2) Ruer,ZS.f.anorg.Chem.51,391,1906.
3) W. Geibel, Zs.f.anorg.Chem.69,38,1911.
4) E. Sedström,Diss.Stockholm,1924.
5) Sven Holgersson u. E.Sedström,Ann.d.Phys.75,143,1924.

gut übereinstimmen, besteht bezüglich der Reihe Au-Pd eine grosse Diskrepanz zwischen den Resultaten beider Forscher, sind doch z.B. die Widerstandswerte, zu denen Sedström gelangte, im Maximum um ca. 45% grösser als die Geibelschen. Borelius[1], der in seiner Theorie der Elektrizitätsleitung in Mischkristall-legierungen die vorliegenden Ergebnisse diskutiert, vermag keinen Grund für den so gänzlich verschiedenen Befund anzugeben. Deshalb wurde das Widerstands-Konzentrationsdiagramm noch einmal nachgeprüft. Es werde vorgreifend bemerkt, dass meine Ergebnisse ziemlich gut mit denen von Geibel übereinstimmen.

Die zu den Messungen verwendeten Legierungen waren teils die, welche E.Vogt[2] zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität benutzt hat, teils waren sie von der Fa. Heraeus-Hanau neu hergestellt worden.

Bei den Messungen in hoher Temperatur befanden sich die Stäbe in einem Oelbad, das zunächst auf etwa 160°C erhitzt wurde. Während der langsamen Abkühlung wurde eine Reihe von Ablesungen gemacht, wobei es sich zeigte, dass im Gebiete von 140° bis Zimmertemperatur die Abhängigkeit des spez. Widerstandes von der Temperatur linear war. Ferner wurde der elektrische Widerstand noch bestimmt bei 0°, -75,5° (feste Kohlensäure im Ueberschuss mit Spiritus) und bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs (-183°C). Da Messungen bei tieferen Temperaturen bisher nicht vorliegen[3], so war eine Ergänzung in dieser Richtung durchaus wünschenswert.

Tab. 23 enthält neben der Zusammensetzung der Legierungen, die sämtlich vorher 2 Stunden bei 800° homogenisiert worden waren, die bei den verschiedenen Temperaturen gefundenen Werte des spez. Widerstandes. In Fig. 27 ist der spez.Widerstand als Funktion der Konzentration für 0° dargestellt. Ferner sind die entsprechenden Werte von Geibel[4] eingezeichnet.

---

1) G. Borelius, Ann.d.Phys.77,109,1925
2) E. Vogt, ZS.f.Elektrochem.37,460,1931.
3) Die Messungen von Geibel umfassen das Temperaturgebiet von 160° bis Zimmertemperatur, die von Sedström das von 0° bis 100°.
4) W. Geibel,a.a.O.; seine Leitfähigkeitswerte sind in Widerstandswerte umgerechnet worden.

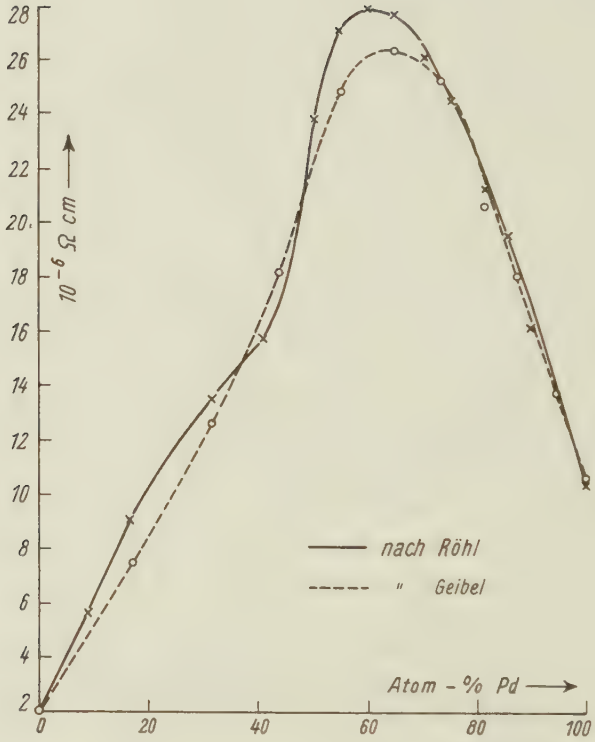


Fig. 27. Spez.elektrischer Widerstand der Au-Pd = Legierungen bei 0°.

Aus den Werten des spez.Widerstandes bei 100° und 0° ist dann sein mittlerer Temperaturkoeffizient $\alpha = \frac{1}{t'-t} \cdot \frac{R'-R}{R}$ ($t' = 100^{\circ}$, $t = 0^{\circ}$, R' = Widerstand bei 100°, R = Widerstand bei 0°) berechnet worden (Fig.28).

28. Während für die meisten Mischkristallegierungen die Theorie von Borelius[1] den Verlauf der Widerstandskurve als

1) G. Borelius, a.a.O.

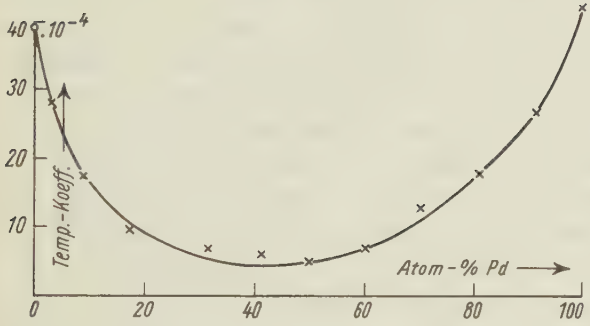


Fig. 28. Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes der Au-Pd = Legierungen.

Funktion der Zusammensetzung gut darzustellen vermag, ist das für das System Au-Pd (und ebenfalls für Ag-Pd) nicht der Fall. Diese Abweichung von seiner Theorie versucht Borelius dadurch zu erklären, dass er in der Umgebung von 50 Atom-% Pd eine Neigung zu geordneter Atomverteilung annimmt, die aber experimentell noch nicht hat bestätigt werden können. Auch meine Messungen (siehe weiter unten) gaben keine Andeutung für eine Ordnung der Atome.

Tabelle 23.

Zusammensetzung und spez.elektr.Widerstand der Au-Pd = Legierungen bei 140, 100, 0, -78,5 und -183°C.

Stab		Spez.elektr.Widerstand in 10^{-6} Ω cm bei				
	At.% Pd	140°	100°	0°[1]	-78,5°	-183°C
AP 1a	8,86	7,02	6,64	5,65	4,91	3,90
1	17,0	10,2	9,83	8,97	8,57	7,41
2	31,6	14,8	14,4	13,5	12,8	11,9
3a	41,2	17,0	16,7	15,7	14,9	14,0
3	49,9	25,5	25,1	23,8	22,4	21,5
4	60,2	30,6	29,9	27,9	26,0	24,3
5	70,2	30,7	29,4	26,0	24,0	20,9
6	81,2	26,5	25,0	21,3	18,4	14,6
7	91,3	22,1	20,4	16,1	13,4	8,83
Pd	100	16,4	14,7	10,3	7,32	2,62
8	55,0			27,1		
9	65,0			27,7		
10	75,0			24,4		
11	86,0			19,5		

1) Die Widerstandswerte von AP 8, 9, 10 und 11 wurden bei Zimmertemperatur gemessen und auf 0° umgerechnet.

Dagegen lässt sich (wahrscheinlich auch für Ag-Pd) der experimentelle Befund vielleicht auf Grund der Annahme von E. Vogt[1] bezüglich der Erklärung der Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von der Konzentration deuten. Nach Vogt befinden sich die Pd-Atome in der Legierung in einem anderen Quantenzustand als im reinen Palladiumgitter, und zwar im Mischkristallgitter im spektroskopisch bekannten Grundzustand, der durch eine vollständig abgeschlossene Elektronenkonfiguration gekennzeichnet ist, während im Gitter des reinen Metalls die Pd-Atome etwa zur Hälfte ionisiert sind. Zur Auffüllung der äussersten Elektronenschale können die freien Elektronen des Goldes dienen.

Der Elektronenentzug bewirkt somit eine Verarmung an Leitungselektronen, wodurch der Widerstand gegenüber dem normalen Verlauf in Mischkristallegierungen erhöht wird. Da sein Maximum bei rund 60 Atom-% Pd liegt, genügt ein Goldzusatz von 40 Atom-% zur Absättigung der Pd^+-Ionen. Das wird erreicht, wenn 2/3 der Pd-Atome ionisiert waren. Bei weiterem Goldzusatz tritt ein Ueberschuss an freien Elektronen auf, der den Widerstand stark abfallen lässt.

Um in der Reihe Au-Pd evtl. doch existierende Verbindungen nachzuweisen, wurden die Legierungen verschiedenen thermischen Behandlungen unterworfen (von 2 Std. bei 800° bis zu 10 Std. bei 300°) und dann bei Zimmertemperatur auf ihren spez. Widerstand hin untersucht. Es wurde aber bei keiner Temperatur und keiner Legierung die für eine metallische Verbindung charakteristische Widerstandsverminderung gefunden.

b) Dehnungs- und Torsionsmodul.

29. Ausser den Widerstandsmessungen wurden auch Bestimmungen des Dehnungs- und Torsionsmoduls an den 10 cm langen und 0,3 bezw. 0,15 cm dicken Probestäben ausgeführt (s.Tab.24a und b und die Fig.29 und 30).

---

1) E. Vogt, ZS.f.El.Chem.37,460,1931. Dieselbe Anschauung betr. abgeschlossene Elektronenschale des Pd im Mischkristallgitter wurde ungefähr gleichzeitig von J.O.Linde geäussert, (Ann.d.Phys.10,52,1931).

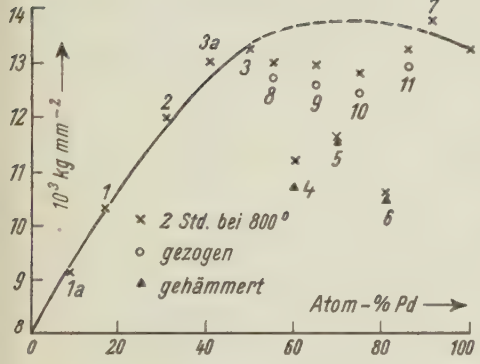


Fig.29. Dehnungsmodul

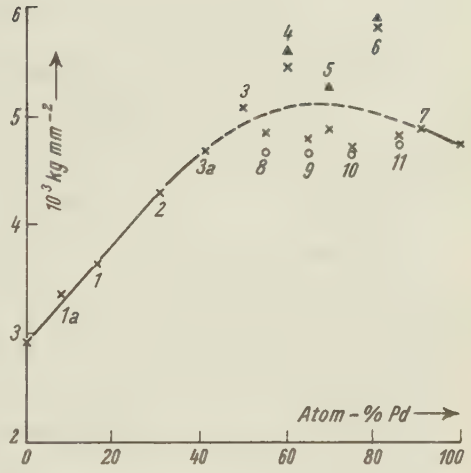


Fig. 30. Torsionsmodul

im System Au-Pd.

Dass auch für die elastischen Eigenschaften der Mischkristallreihe Gold-Palladium die Mischungsregel nicht gilt, steht vielleicht in Beziehung zu der Gitterkontraktion, die in diesem System auftritt[1]. - Ein empfindlicher Masstab für die Quasiisotropie eines Stabes ist die Poissonsche Konstante $\mu = \frac{1}{2}\,\frac{E}{G} - 1$. Ihr Wert für die Legierungen bis 50 At.-% Pd (z.B. μ für AP 2 = 0,41) lässt den Verlauf der Kurven für E und G bis 50% als durchaus wahrscheinlich erscheinen. Dagegen ist μ für AP 4, AP 5 und AP 6 zu klein, um richtig sein zu können (z.B. μ für AP 5 = 0,22). Die in so starkem Masse herausfallenden Daten sind sicherlich auf Anisotropie zurückzuführen trotz der geringen Korngrösse, die im Metallmikroskop zu 1/100 bis 5/100 mm Lineardimension ausgemessen wurde. Während bei grobkristallinem Gefüge immer

1) S. Holgersson u. E. Sedström, Ann.d.Phys.75,143,1924.

Tabelle 24.

Wärmebehandlung und Dehnungs- bezw. Torsionsmodul der Au-Pd = Legierungen.

	Au	1a	1	2	3a	3	4	5	6	7	Pd	Stab
	19,28	18,74	18,22	17,28	16,61	15,99	15,19	14,43	13,55	12,74	11,99	Dichte
	a) E nach (1a) in kg/mm^2											
2 Std.b.800°,abge-			10320	11970		13280	11220	11630	10630	13810	13290	
10 " " 300° schr.			10310			13310		11960				
8 " " 350° "				11970			11090		10590	13760		
gezogen		8710			12870							
3 " " 440°,abge-		8740			13190							
1½ " " 800° schr.		9140			13070							
20 " " 300-400°	8040											
	b) G in kg/mm^2											
10 Std.b.300°,abge-			3670			5090		4900				
8 " " 350°, schr. "				4250			5460		5880	4910		
gezogen		3440			4800							
3 " " 440°,abge-		3390			4690							
1½ " " 800°, schr. "		3360			4670							
2 " " 800°, "											4750	

1) Die Korrektion an E nach (1) für Au wurde auf Grund des in Kap. III mitgeteilten Mittelwertes von G vorgenommen.

Anisotropie besteht, kann das auch der Fall sein bei kleinem Korn, wenn die Kristallite in gewisser bevorzugter Richtung angeordnet sind.

Da mechanische Bearbeitung die Kristallite mehr oder weniger zerstört und durch darauf folgende Temperung neue Kristallite gebildet werden, wurden die Stäbe 4, 5 und 6 in der P.T.R. gehämmert, wofür ich Herrn Ob.Reg.Rat Dr.Steinhaus zu Dank verpflichtet bin. Die nach der Hämmerung und den anschliessenden thermischen Behandlungen erhaltenen Resultate zeigt Tab. 25.

Tabelle 25.

Dehnungs- und Torsionsmodul der Legierungen AP 4, 5 und 6.

Stab-Nr.	E in kg/mm^2			G in kg/mm^2
	gehämmert	2½ Std.b.390°	2 Std.b.800° abgeschr.	gehämmert
AP 4	10740	10990	11160	5620
AP 5	11580	11910	11940	5280
AP 6	10570	10580	10610	5980

Um Genaueres über das elastische Verhalten im Gebiet von 50 bis 90 At.% Pd aussagen zu können, wurden die Legierungen AP 8, 9, 10 und 11 von der Firma Heraeus neu hergestellt. Ueber ihre Eigenschaften gibt Tab. 26 Aufschluss. Auch diese Werte sind mit in Fig. 29 und 30 eingetragen.

Tabelle 26.

E und G von AP 8, 9, 10 und 11.

Stab	E in kg/mm^2			G in kg/mm^2	
	gezogen	2 Std.b.800° abgeschr.	angelassen[1]	gezogen	2 Std.b.800° abgeschr.
AP 8	12750	13050	12680	4690	4810
AP 9	12620	13000	12750	4700	4790
AP 10	12510	12850	12910	4650	4730
AP 11	12970	13300	13220	4770	4820

Die normale Grösse der μ-Werte der Stäbe 8, 9, 10 und 11 (μ für AP 10 = 0,36) lässt die Einsenkung der Kurven für E und G als reell erscheinen. Möglicherweise lassen sich die Abweichungen von dem angedeuteten Verlauf (gestrichelt) in Beziehung setzen zu dem in diesem Konzentrationsintervall auftretenden Entzug von freien Elektronen durch das Palladium.

---

1) Stäbe innerhalb 1 Stunde auf 800° gebracht, dann während 3 Std. langsam auf Zimmertemperatur abkühlen lassen.

c. Der Einfluss der Wasserstoffbeladung auf den Dehnungsmodul.

30. Bekanntlich absorbieren Palladium und seine Gold- und Silberlegierungen in starkem Masse Wasserstoff. Während der Einfluss der Wasserstoffbeladung auf verschiedene physikalische Eigenschaften des reinen Pd eingehend untersucht worden ist[1], ist das bei den Au-Pd-Legierungen nicht der Fall. Die von Frl.Iwert[2] zum Zwecke magnetischer Messungen kathodisch mit Wasserstoff beladenen Probestäbe wurden von mir auf ihren Dehnungsmodul untersucht (Tab.7, Fig. 31).

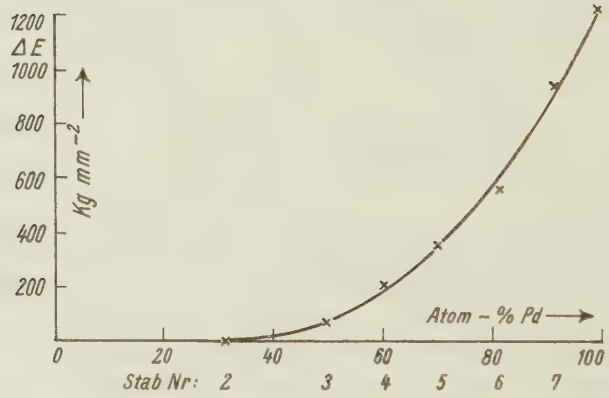


Fig. 31. Aenderung von E der Au - Pd = Legierungen bei Wasserstoffbeladung.

Wie aus Tab.27 hervorgeht, verursacht die grosse Gitteraufweitung bei der Wasserstoffaufnahme eine Verkleinerung des Dehnungsmoduls des reinen Pd um 9,2%. Die Aenderung von E nimmt ab, bis sie bei der Legierung mit 31,6 At.-% Pd - die keinen Wasserstoff mehr absorbiert - den Wert Null erreicht. Ferner gibt Tab. 27 Aufschluss über die Grösse der Längen-und Dichteänderung.

1) Lit. betr. magn. Suszept. s.b.Vogt, ZS. f.El.Chem.37,460,1931; Aenderung d.elast.Eigenschaften b.K.R.Koch, Ann.d.Phys. 54,1, 1917; Messungen d.elektr.Widerstandes b. F.Fischer, Ann.d. Phys. 20,503,1906.

2) Ch.Iwert, Physik.Staatsexamensarbeit 1931; E.Vogt, Marburger Habilitationsschrift 1931, Teil II.

Tabelle 27.

H_2-Beladung und Dehnungsmodul der Au-Pd=Legierungen.

Stab	$cm^3 H_2$ pro g Legier.	E n.(1) in kg/mm^2 unbel.	beladen	$\Delta E = E_{unbel.} - E_{bel.}$	ΔE in % von $E_{unbel.}$	$\Delta l = l_{bel.} - l_{unb.}$ in % von $l_{unb.}$	$\Delta s = s_{bel.} - s_{unb.}$ in % von $s_{unb.}$
Pd	56,5	13270	12050	1220	9,2	2,84	-8,26
AP 7	37,9	13740	12790	950	6,9	2,0	-4,4
6	25,0	10580	* {10060 / 9980	{520 / 600 → 560	5,3	1,41	-1,98
5	19,5	11950	11590	360	3,1	0,9	-1,32
4	5,4	11040	10830	210	1,94	0,31	-0,63
3		13240	13170	70	0,53	0,1	-0,063
2	0	11910	11910	0	0	0	0

* sehr ungleichmässig beladen.

d. Das Reflexionsvermögen.

31. Um zu sehen, ob auch bezüglich anderer physikalischer Eigenschaften im Gebiete mittlerer Konzentrationen Besonderheiten auftreten, wurde noch das Reflexionsvermögen der Au-Pd=Legierungen bestimmt[1]. Zu diesem Zwecke stellte uns Herr Prof.Berek-Wetzlar freundlicherweise ein Spaltmikrophotometer[2] zur Verfügung, wofür ich ihm auch an dieser Stelle danke.

Zur Messung bei verschiedenen Wellenlängen wurden 3 Farbfilter (Fa.E. Leitz-Wetzlar) benutzt: Rot-, Orange- und Grünfilter. Das spektrale Durchlässigkeitsvermögen dieser Filter wurde mit den König-Martensschen Spektralphotometer bestimmt (Fig.32.). Dabei ergab sich, dass die maximale Durchlässigkeit bei den Wellenlängen 6700, 5900 und 5100 A lag. Die Eichung des Spaltmikrophotometers erfolgte für jedes Filter mit Hilfe einer senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Quarzplatte von 4 mm

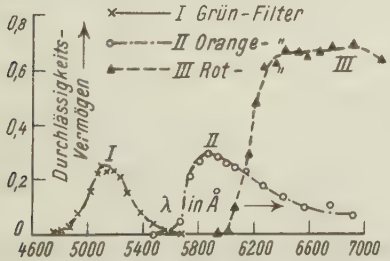


Fig.32. Durchlässigkeitsvermögen der Farbfilter.

1) Auffallend ist, dass erst ein Goldzusatz von etwa 90 At.% zum Pd die weisse Farbe dieses Metalls etwas zu ändern vermag. Vergl.eine diesbezügliche Bemerkung bei Ruer (a.a.O.).
2) Ueber die Konstruktion des Photometers s.M.Berek, ZS.f.Kristallographie,1931.

Dicke, da deren optische Daten genau bekannt sind.

Tab. 28 und Fig. 33 enthalten die Messergebnisse.

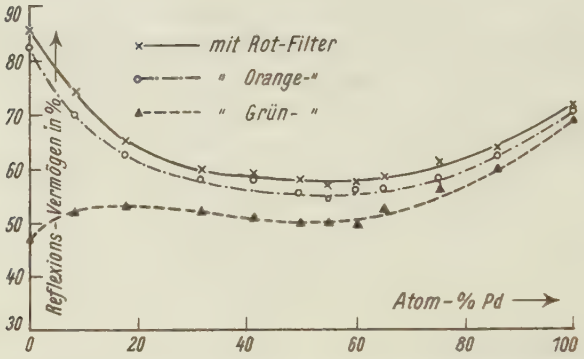


Fig. 33. Reflexionsvermögen im System Au - Pd.

Die Selektivität des reinen Goldes für die verschiedenen Farben nimmt schnell mit wachsendem Palladiumgehalt ab. Irgendwelche Besonderheiten treten bei Pd-Konzentrationen über 40 At.% nicht auf, vielmehr ist der Verlauf des Reflexionsvermögens mit der Zusammensetzung in den Grundzügen ähnlich dem im System Au-Ag[1].

Tabelle 28.

Reflexionsvermögen im System Au-Pd[2].

Stab	Reflex.-Vermögen in % d.auffall.Strahlg.f. Rot	Orange	Grün	$\Delta R = R_{rot} - R_{grün}$
1 a	74,0	70,0	52,0	22,0
1	64,5	62,5	53,0	11,5
2	59,5	58,0	52,0	7,5
3 a	59,0	58,0	51,0	8,0
3	58,0	55,5	50,0	8,0
8	57,0	55,0	50,0	7,0
4	57,5	57,0	49,5	8,0
9	58,5	56,5	52,5	6,0
10	61,0	58,5	56,0	5,0
11	64,0	62,5	60,0	4,0
Pd	71,5	70,5	69,0	2,5

1) H. Frick, Diss. Freiburg i.Br.1929.
2) Die Werte für Au in Fig.33 wurden entnommen H.Schneiderhöhn und P. Ramdohr. Lehrb.d.Erzmikroskopie II, Berlin,1931 (bestimmt von H. Frick, vgl. Anm. 1).

VII. Zusammenfassung.

1). Messungen des Dehnungs- und Torsionsmoduls (E, G) an Gold-Silber-Einkristallen ergaben, dass im System Au-Ag die elastischen Eigenschaften ebenso stark anisotrop sind wie in den reinen Komponenten, dass aber die Mischungsregel für eine und dieselbe Kristallrichtung nicht gilt. Ausserdem wurden die Voigtschen s_{ik} und c_{ik} berechnet.

2). Für Gold und Silber wurden die Schallgeschwindigkeiten und (richtungsabhängigen) θ_j berechnet und durch Mittelbildung über die Einheitskugel ein $\bar{\theta}_m$ gewonnen, das mit den experimentellen θ verglichen werden konnte. Dabei ergab sich im T^3-Gebiet eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten charakteristischen Temperaturen.

3). Die Bruggemansche Theorie lieferte den Dehnungs- und Torsionsmodul für quaisiisotrope Metalle und Legierungen, wobei sich die gleiche Abweichung von der Mischungsregel wie unter 1). herausstellte. Dasselbe gilt für die Poissonsche Konstante μ. Ein Vergleich der nach Voigt und Bruggeman berechneten E, G und μ mit experimentellen Werten spricht zugunsten der Bruggemanschen Theorie.

4). Die Berechnung der charakteristischen Temperaturen für quasiisotropes Au, Ag und ihre Legierungen, wobei die K - und μ - Werte nach Bruggeman zugrunde gelegt wurden, ergab hinreichende Uebereinstimmung mit dem nach 2). berechneten θ. Die Mischungsregel gibt auch hier Abweichungen bis zu 5%.

5). Während für Cu_3Au der Dehnungsmodul bei Ueberstrukturbildung grösser ist als bei statistisch ungeordneter Verteilung der Atome, liegen die Verhältnisse bei der Legierung CuAu umgekehrt.

6). Fortschreitendes Tempern bei 203° liess den Dehnungsmodul von CuAu zunächst wachsen, dann langsam sinken. Der von Cu_3Au dagegen stieg anfangs schnell, dann langsamer auf den Endwert an (getempert bei 220°).

7). Die Legierungen Cu_3Pt und Cu_3Pd zeigen denselben Ueberstruktureffekt wie Cu_3Au; grösseres E im geordneten, kleineres E im ungeordneten Zustande der Atome. Dasselbe gilt für den Drillungsmodul von Cu_3Pt.

8). Der von der Theorie von Borelius über die elektrische Leitfähigkeit in Mischkristallegierungen nicht wiederzugebende Verlauf des Widerstands-Konzentrations-Diagramms im System Au-Pd wird durch die Vogtsche Annahme zu erklären versucht, dass das Palladium im Mischkristallgitter freie Elektronen bindet.

9). Auch für den Dehnungs- und Torsionsmodul der Au-Pd-Legierungen wurde eine Abweichung von der Mischungsregel nach grösseren Werten hin festgestellt. Ausserdem ergab sich für die Kurven für E und G im Intervall von 50-90 At.% Pd eine Einsenkung, die sich vielleicht aus dem Elektronenentzug durch das Pd erklären lässt.

10). Die durch Wasserstoffaufnahme verursachte Aufweitung des Raumgitters der Au-Pd-Legierungen bewirkt eine beträchtliche Längenzunahme und Verminderung der Dichte der Probestäbe und damit eine Abnahme des Dehnungsmoduls.

11). Das Reflexionsvermögen der Au-Pd-Legierungen als Funktion der Zusammensetzung zeigt einen in den Grundzügen übereinstimmenden Verlauf wie bei den Au-Ag-Legierungen: Aehnlichkeit der Kurve für Rot mit dem Leitfähigkeits-Konzentrations-Diagramm, starke Abweichung für Grün von der Drudeschen Theorie.

- - - - - - - - - - - -

Herrn Professor Grüneisen danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stets förderndes Interesse, Herrn Priv.-Doz. Dr. Vogt für manchen wertvollen Rat.

L e b e n s l a u f .

Am 10. Mai 1907 wurde ich, Heinrich R ö h l , als Sohn des Lehrers Heinrich Röhl zu Reppner (Braunschweig) geboren. Ich bin ev.-luth. und besitze die braunschweigische Staatsangehörigkeit. Nachdem ich die Volksschule meines Heimatortes von Ostern 1913 bis Ostern 1918 besucht hatte, trat ich in die Gauss-Oberrealschule zu Braunschweig ein, wo ich Ostern 1926 das Reifezeugnis erwarb.

S.S. 1926 wurde ich in der philosophischen Fakultät der Universität Marburg (Lahn) immatrikuliert und studierte dort Physik, Mathematik und Geographie.
S.S. 1928 und W.S. 1928/29 studierte ich in Göttingen, S.S. 1929 in Leipzig. W.S. 1929/30 kehrte ich wieder nach Marburg zurück.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

in Marburg: Berek, Busch, Fraenkel, Grüneisen, Hasse, Hensel, Jaeck, Krafft, Neumann, Rehmke, Schaefer, Schindewolf, Schultze-Jena, F.A.Schulze, Schwantke, Senftleben, Tomaschek, Wedekind;

in Göttingen: Cohn-Vossen, Courant, Dörries, Franck, Geiger, Herglotz, Hertz, Hilbert, Kienle, Meinardus, Mortensen, Nordheim, Schmalenbach, Schuler, Sponer, Weniger;

in Leipzig: Debye, Koebe, Möbius, Volz, Wirth.

Ihnen allen bin ich zu Dank verpflichtet.

Der Tag des Rigorosums war der 9. November 1932. Seit dieser Zeit bereite ich mich auf das Staatsexamen in Marburg vor.

Druck der Omnitypie-Ges. Nachfl., L. Zechnall, Stuttgart